

SÉRIE A, N° 2972

N° D'ORDRE :

3844

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL SIEMIATYCKI

1^{re} THÈSE. — SUR DES PYRYLOCYANINES NOUVELLES OBTENUES
PAR HYDRATATION ACIDE DES POLYALKYNYL
CARBINOLS SYMÉTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 mai 1957 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST	<i>Président.</i>
NORMANT	} <i>Examineurs.</i>
KIRRMANN.....	
BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1957

SÉRIE A, N° 2972

N° D'ORDRE :

3844

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL SIEMIATYCKI

1^{re} THÈSE. — SUR DES PYRYLOCYANINES NOUVELLES OBTENUES
PAR HYDRATATION ACIDE DES POLYALKYNYL
CARBINOLS SYMÉTRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 mai 1957 devant la Commission d'examen.

MM. PRÉVOST	<i>Président,</i>
NORMANT	} <i>Examineurs.</i>
KIRRMANN.....	
BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physi- que.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale	THIERY.....	T	Mécanique appliquée.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DUBREIL.....	T	Arithm. et théorie des nombres.
JOB.....	T	Chimie générale.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	COUVILLIER.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
LAUCIER.....	T	Physiologie générale.	JUNG.....	T	Pétrographie.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	WIEMANN.....	T	Chimie organique struc- turale.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physi- que céleste.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère
PLANTFOL.....	T	Botanique.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres orga- nisés.	M. PROVOST.....	T	Géologie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
BOULGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et Cal- cul intégral.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiol. des Fonctions.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathémat. de la Physique.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	MALAVARD.....	T	Aviation
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	BÉNARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
KASTLER.....	T	Physique.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathémati- ques.
ÉPHRUSSI.....	T	Génétique.	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	CHADEFAUD.....		Botanique.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	DESTRIAU.....		Physique (M.P.C.).
MAX MORAND.....	T	Physique.	M ^{lle} LE BRETON.....		Physiologie générale.
SOLEILLET.....	T	Physique.	SALEM.....		Mathématiques généra- les.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LELONG.....	T	Mathématiques générales
DANJON.....	T	Astronomie.	DEVILLERS.....		Anatomie et Histologie comparées.
PROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.	EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Ra- dioactivité.	FRANÇON.....		Physique (M.P.C.).
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
QUENEY.....	T	Météorologie et dynami- que atmosphérique.	PISOT.....	T	Calcul des probabilités.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	E. ROCH.....		Géologie.
EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SCHATZMANN.....		Astrophysique.
DE CUGNAG.....		Biologie végétale (P.C.B.).	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigra- phique.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	JOLIOT.....	T	Physique nucléaire et radioactivité.
AUDUBERT.....	T	Electrochimie.			

Secrétaire Général.....

CH. MONIER.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES PRÉVOST

*Hommage de ma très profonde
et respectueuse gratitude.*

Je désire exprimer à M. le Professeur Charles Prévost, qui a inspiré et dirigé ce travail, ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé, l'intérêt constant qu'il a porté à mes recherches et l'appui moral que j'ai trouvé auprès de lui dans des moments difficiles.

Ce travail a été effectué en grande partie au laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure grâce à l'obligeant accueil de M. le Professeur Georges Dupont et de M. le Professeur Albert Kirmann. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très respectueuse gratitude.

M. le Professeur J.-C. Guy, de la Faculté de Pharmacie de Paris a mis à ma disposition son installation infra-rouge ; pour son obligeance et ses conseils précieux, je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier pour leurs conseils éclairés et l'aide constante et hautement efficace qu'ils m'ont apportée, Mlle Janine Chauvelier, Chef de Travaux à la Sorbonne, M. Raymond Dulou, Chef de Travaux à l'Ecole Normale Supérieure et M. Panos Grammaticakis.

Qu'il me soit permis en outre d'exprimer ma reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a donné les moyens matériels d'effectuer ce travail.

Enfin, tant à la Sorbonne qu'à l'Ecole Normale Supérieure tous mes camarades de laboratoire et en particulier M. Clément Troyanowsky m'ont toujours apporté une aide amicale et efficace. je tiens à les remercier tous très cordialement.

SUR DES PYRYLOCYANINES NOUVELLES OBTENUES PAR HYDRATATION ACIDE DE POLYALKYNYLCARBINOLS SYMÉTRIQUES

Par MICHEL SIEMIATYCKI

INTRODUCTION

Le sujet de ce travail nous a été inspiré par la lecture d'une courte note de Ch. Prévost ⁽¹⁾.

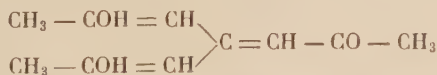
De cette note et des indications complémentaires que son auteur nous a verbalement communiquées, on pouvait retenir les faits suivants :

Une longue ébullition du tripropynylcarbinol $(\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C})_3\text{COH}$ avec une solution diluée d'acide acétique, ou d'acide sulfurique conduit à une liqueur intensément rouge qui peut être utilisée comme encre colorée.

L'analyse de cette solution en montre la complexité : on peut en extraire une substance jaune, non purifiable, un composé rouge vif cristallisant mal (cristaux humides, hygroscopiques, d'aspect mordoré, extrêmement solubles dans l'eau), enfin un composé bleu violacé.

En remplaçant le tripropynylcarbinol par le triphénéthynylcarbinol $(\Phi - \text{C} \equiv \text{C})_3\text{COH}$ (*), l'insolubilité à peu près totale de ce dernier composé, en milieu aqueux, avait amené Ch. Prévost à le soumettre à l'ébullition avec une solution hydroacétique et sulfurique, et il n'avait réussi à observer qu'une faible coloration bleue.

Très provisoirement, Ch. Prévost avait attribué au composé rouge la structure :



résultant d'une triple hydratation suivie de la déshydratation de la fonction carbinol tertiaire : une telle molécule serait une sorte d'aurine

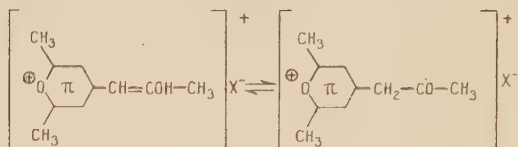
(*) Nous représenterons le radical phényle $(\text{C}_6\text{H}_5 -)$ par la lettre Φ .

(1) Ch. PRÉVOST, *Comptes Rendus*, 1932, **195**, 1080.

dont les noyaux phénoliques seraient remplacés par des systèmes éthyléniques et le noyau quinonique par le système conjugué $O=C-C=C$.

Il semblait d'ailleurs difficile d'admettre qu'une constitution aussi simple fût capable d'amener une coloration aussi prononcée; si l'effet bathochrome de la liaison éthylénique peut être rapproché de celui du noyau benzénique, le chromophore cétone α -éthylénique reste beaucoup moins puissant que le chromophore quinonique, et le composé de structure I, encore inconnu, serait probablement seulement jaune. Aussi était-il moins invraisemblable de considérer que la formule I représenterait la partie jaune des produits de la réaction, les parties rouge et bleu violacé provenant de condensations plus ou moins répétées du composé jaune qui en serait la substance-mère.

L'hypothèse d'une cyclisation du composé I en présence de protons,



en sels de « vinohydroxypyrylium » (*) n'était guère plus conforme aux exigences spectrales, et il eût fallu imaginer des crotonisations entre plusieurs de ces édifices simples.

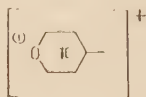
En vue d'éclairer la question, nous avons cherché tout d'abord à améliorer le rendement de la transformation du tripropynylcarbinol en composé rouge; si nous avons probablement réussi dans cette voie, nous avons par contre échoué dans nos tentatives pour isoler le composé rouge à l'état de pureté.

On pouvait alors espérer isoler plus facilement le dérivé bleu résul-

(*) Nous représenterons les noyaux pyrane ou pyrone par les schémas classiques :



et le noyau pyrylium par le schéma :



la lettre π rappelant la nature benzénoïde de l'édifice, et la charge $\oplus$ n'ayant pas la prétention d'exclure une mésomérie ionique.

tant de l'hydratation du triphénéthylcarbinol ; en effet, si la constitution du composé bleu entrevu par Ch. Prévost était analogue à celle du composé rouge, il était normal d'attendre qu'il se montrât moins soluble dans l'eau que ce dernier et moins insoluble dans la presque totalité des solvants non aqueux.

A vrai dire, cet espoir eût été jugé bien faible si nous avions soupçonné (ce qui résulte de notre travail) que le rendement de l'hydratation du triphénéthynylcarbinol, dans les conditions opératoires de Ch. Prévost, ne dépassait guère 10^{-5} .

Fort heureusement, nous avons réussi à améliorer considérablement ce rendement, en l'amenant au-dessus de 10^{-1} ; nous avons constaté que le colorant bleu est bien moins instable que le colorant rouge et, en dépit de complications insoupçonnées, nous avons réussi à l'isoler à l'état pur en quantité suffisante pour en établir complètement la constitution.

C'est bien un sel de pyrylocyanine ⁽²⁾, ⁽³⁾, substitué de façon fort complexe, provenant vraisemblablement de la condensation de deux molécules d'une substance mère représentée par l'une des formules correspondant au schéma II.

Rien ne nous autorise toutefois, ni à affirmer ni à nier que la structure du colorant rouge corresponde à celle du colorant bleu, mais il paraît certain qu'il s'agit également d'un produit de condensation du type pyrylocyanine.

PREMIÈRE PARTIE

OBTENTION DE NOUVELLES MATIÈRES COLORÉES

CHAPITRE PREMIER

Matières premières.

Nous avons préparé, en vue de leur hydratation, trois alcools :

- Tripropynylcarbinol $(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_3\text{COH}$.
- Diphénéthynylcarbinol $(\Phi - \text{C}\equiv\text{C})_2\text{CHOH}$.
- Triphénéthynylcarbinol $(\Phi - \text{C}\equiv\text{C})_3\text{COH}$.

⁽²⁾ O. RIESTER, *Thèse Bonn*, 1937.

⁽³⁾ R. M. ANKER et A. H. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1946, 117.

Tous trois avaient déjà été préparés par Jozitsch et ses collaborateurs⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, par condensation du magnésien acétylénique approprié avec :

- le formiate d'éthyle pour les alcools secondaires,
- le carbonate ou le chloroformiate d'éthyle pour les alcools tertiaires.

D'autres méthodes peuvent conduire à ces alcools : ainsi Hess et Weltzian⁽⁷⁾ obtiennent le triphénéthynylcarbinol par action du magnésien du phénylacétylène sur le chlorure de l'acide phénylpropiolique et Ch. Prévost (communication personnelle), par action de ce magnésien sur la bisphénéthynylcétone, mais on utilise alors deux matières premières acétyléniques, ce qui complique inutilement la technique, sauf, bien entendu, s'il s'agit de la synthèse d'alcools mixtes.

C'est donc à la méthode de Jozitsch que nous avons fait appel.

Les magnésiens utilisés, obtenus par double décomposition entre carbure acétylénique et bromure d'éthylmagnésium, sont toujours condensés avec un défaut d'ester. Le magnésien du propyne a été préparé selon la méthode mise au point par Ch. Prévost et ses collaborateurs, dans laquelle le propyne est reflué par un réfrigérant à -80° C (acétone-carboglâce), ce qui en permet l'utilisation quantitative. Ceci rend possible, en 6 à 7 heures, de préparer le magnésien de 5 moles de propyne.

La condensation avec le formiate d'éthyle donne, après destruction de l'alcoolate mixte, des solutions peu colorées et peu souillées d'impuretés et des rendements d'environ 65 p. 100.

Avec le carbonate ou le chloroformiate d'éthyle on obtient en revanche une solution riche en goudrons foncés qui solubilisent en partie les alcools : de ce fait, le rendement ne dépasse guère 55 p. 100 (comptés à partir de l'ester utilisé) en alcools tertiaires.

Nous avons d'ailleurs rapidement abandonné le chloroformiate d'éthyle, très agressif et qui donne des résultats moins satisfaisants que le carbonate.

Les alcoolates mixtes sont toujours détruits par un mélange glace-chlorure d'ammonium.

Après évaporation du solvant, les alcools cristallisent dans le goudron qui les accompagne. Comme la marche de l'hydratation est peu sensible à de faibles teneurs en impuretés, nous nous sommes limité à une purification sommaire ; en effet ces alcools sont indistillables et trop solubles dans tous les solvants usuels pour pouvoir être recristallisés plusieurs fois sans pertes importantes.

(4) G. I. JOZITSCH et V. I. LEBEDEV, *J. Soc. Ph. Ch. R.*, 1910, **42**, 1435.

(5) G. I. JOZITSCH, *J. Soc. Ph. Ch. R.*, 1903, **35**, 1273.

(6) G. I. JOZITSCH et SESLAWIN, *J. Soc. Ph. Ch. R.*, 1910, **42**, 1491.

(7) K. HESS et W. WELTZIAN, *Ber. chem. Gesells.*, 1921, **54**, 2511.

Nous avons donc utilisé, pour l'hydratation :

— le tripropynylcarbinol, cristallisé dans l'alcool, $F = 137^{\circ}\text{--}138^{\circ}\text{C}$ (*) (Jozitsch et Lebedew (1) indiquant 137°C).

— le bisphénéthynylcarbinol, lavé à l'éther de pétrole, $F = 88^{\circ}\text{--}89^{\circ}\text{C}$ (Jozitsch (2) indique $F = 69^{\circ}\text{--}70^{\circ}\text{C}$, mais J. Chauvelier (8) signale la variété polymorphique fondant à 86°C).

— le triphénéthynylcarbinol, cristallisé dans le tétrachlorure de carbone et le benzène, $F = 131^{\circ}\text{C}$ (déc.) (Jozitsch et Seslawin, $F = 130^{\circ}\text{C}$ (3)).

CHAPITRE II

Hydratation du tripropynylcarbinol.

Ch. Prévost utilisait, pour cette réaction, l'acide sulfurique à 0,1 p. 100 ou l'acide acétique à 10 p. 100. Nous avons utilisé d'abord (9) l'acide sulfurique et constaté les faits suivants :

— le produit rouge obtenu est très soluble dans l'eau :

— si l'on augmente la quantité de matière première sans employer davantage d'acide, la quantité de produit rouge en solution reste invariable, mais la quantité des produits accessoires insolubles dans l'eau augmente. Donc le rôle de H_2SO_4 n'est sans doute pas uniquement catalytique, cet acide est stœchiométriquement utilisé ;

— si l'on augmente la concentration en H_2SO_4 , la coloration de la solution vire au violet.

En fait, le corps rouge contient de l'acide sulfurique, ce dernier disparaît donc peu à peu au cours de la réaction. Comme on doit s'astreindre à opérer en milieu peu acide, ce qui oblige à manipuler environ 1 litre d'acide pour faire entrer en réaction 1 g du carbinol, l'opération est peu pratique.

En revanche, l'emploi d'acide acétique permet d'hydrater, dans le même volume, des quantités beaucoup plus importantes de tripropynylcarbinol.

Là aussi, une concentration plus élevée en acide acétique tend à donner une solution violette, ce que nous avons d'abord voulu éviter.

Que l'on opère en milieu sulfurique ou en milieu acétique, le pro-

(*) Sauf indication contraire, toutes les températures de fusion ont été déterminées au tube semi-capillaire chauffé au bain d'air. Les températures sont corrigées par comparaison de l'échelle du thermomètre à la série des produits servant d'étalons pour la microplatine chauffante de Kofler (Reichert, Wien).

(8) J. CHAUVELIER, *Ann. de Chim.*, 1948, **12**, 415.

(9) M. SIEMIATYCKI, *Comptes rendus*, 1950, **231**, 154.

duit obtenu est très hygroscopique : nous l'avons donc isolé sous forme de picrate, par action d'une solution d'acide picrique sur la solution acide réactionnelle.

Le picrate, essoré et recristallisé dans l'alcool, forme des losanges mordorés fondant à 176° C. Il est à peu près insoluble dans l'eau. Sa formule correspond à deux molécules de tripropynylcarbinol, une molécule d'eau et une molécule d'acide picrique.

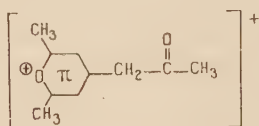
Son spectre d'absorption en solution acétique présente un maximum à 504 mμ. Si la solution colorée acide, qu'elle soit rouge ou violacée est traitée par l'acide perchlorique, il précipite une substance rouge de structure pâteuse ; dans le cas d'une solution violacée, la nuance violacée disparaît. La solution restante, séparée du précipité, peut précipiter le picrate rouge. La substance pâteuse, lavée au méthanol, laisse une poudre bleue, recristallisable dans le méthanol. Aiguilles bleues, fondant à 171° C. Son spectre d'absorption en solution acétique présente un maximum à 600 mμ.

Ce sel dérive d'un cation isomère de celui du corps rouge.

En dehors de ces deux produits, rouge et bleu, il n'est pas impossible que la solution contienne d'autres sels qu'il n'a pas été possible de caractériser par une réaction spécifique.

Par action des alcalis, il n'a pas été possible de passer aux bases : les produits se décolorent par une transformation irréversible. Il s'agit peut-être d'une ouverture du cycle pyrylium (pseudobase, forme dicétonique), suivie d'une crotonisation spontanée conduisant à un système aromatique. Collie⁽¹⁰⁾,⁽¹¹⁾ a en effet signalé la formation d'orcine dans le traitement basique de la diméthyl-2-6 pyrone.

Il est fort vraisemblable que la formation des produits rouge et bleu dérive du même cation origine, à savoir l'ion diméthyl-2-6 acétonyl-4 pyrylium.



L'intervention d'un cation analogue à partir du triphénylthynylcarbinol est proposée à la page 34. Il apparaît clair que le groupement — CH₂ — de ce cation doit être plus réactif que l'un des groupes — CH₃ car son carbone bénéficie des influences négativantes de toutes les fonctions actives de la molécule.

Il faut toutefois noter qu'Anker et Cook⁽³⁾ ont obtenu une pyrylo-cyanine rouge à partir du perchlorate de diméthyl-2-6 méthoxy-4 pyry-

⁽¹⁰⁾ N. COLLIE et W. S. MYERS, *J. Chem. Soc.*, 1893, **63**, 124.

⁽¹¹⁾ N. COLLIE, *J. Chem. Soc.*, 1893, **63**, 332.

lium. Ceci montre que le méthyle en α de l'oxygène nucléaire jouit déjà d'une très grande réactivité.

Cette réactivité des méthyles en α et γ s'était déjà manifestée dans les synthèses de Riester (²).

Il est donc probable qu'un de nos produits résulte d'une condensation aux dépens de ce groupe $-\text{CH}_2-$ et que, peut-être, nous nous trouvons dans un cas analogue à celui de l'hydratation du triphénéthynylcarbinol dont il est question plus loin.

Nous n'avons pu malheureusement éclairer complètement cette constitution par des méthodes chimiques ; il convient toutefois de noter que la présence des groupes $-\text{CH}_3$ ouvre d'autres possibilités de condensation.

Partie expérimentale.

Les méthodes d'hydratation proposées ici ont été élaborées en vue de réduire au minimum la formation du produit bleu, car, au départ, c'était uniquement le produit rouge qui faisait l'objet de ce travail.

Hydratation sulfurique. — Dans 1 litre d'eau chauffée à 75° C au bain-marie, on introduit 20 cm³ d'acide sulfurique à 5 p. 100 et 1 g de tripropynylcarbinol. Après 10 minutes d'agitation mécanique à 85° C, le carbinol disparaît et la solution devient rouge intense. 1 g de carbinol est de nouveau introduit, en même temps que 6,6 cm³ d'acide sulfurique de même concentration. Chaque nouvelle introduction peut être effectuée 5 minutes après la précédente. Par ce procédé on peut hydrater une quantité importante de carbinol tout en évitant l'utilisation de grandes quantités d'eau.

Après refroidissement, la solution rouge foncé est filtrée pour éliminer les insolubles d'aspect peu engageant. Comme le produit bleu qui accompagne le rouge n'est pas précipité par l'acide picrique, il peut être éliminé, soit avant, soit après la précipitation du picrate. Il semble préférable de l'éliminer avant la précipitation du picrate rouge, par addition de 10 cm³ d'acide perchlorique (*). Après un repos de quelques heures, la solution est filtrée. Le précipité, noyé dans une masse gélatineuse, est lavé au méthanol jusqu'à apparition d'une poudre bleue, laquelle est cristallisée dans le méthanol. On recueille ainsi des

(*) Le produit bleu peut aussi être éliminé sous forme de fluoroborate qui, recristallisé dans le méthanol, se ramollit à partir de 145° C pour fondre à 160-161° C.

aiguilles bleues fondant à 171° C (*). Les solutions acétiques présentent un maximum d'absorption à 600 m μ .

Anal. (**): Tr. p. 100 : C, 58,07 ; H, 6,11 ; Cl, 8,65. — Calc. pour $C_{20}H_{22}O_3 + HClO_4$: C, 58,46 ; H, 5,64 ; Cl, 8,63.

Après élimination du produit bleu le filtrat est chauffé et on y ajoute une solution bouillante d'acide picrique (en quantité calculée pour un rendement de 100 p. 100 en produit rouge). Après refroidissement, les cristaux verts formés sont essorés et recristallisés dans l'alcool. On isole ainsi des cristaux mordorés (losanges) se ramollissant à partir de 157° C pour fondre à 176° C et se décomposer aussitôt. Les solutions acétiques présentent un maximum d'absorption à 504 m μ .

En partant de 20 g de carbinol on obtient ainsi 18 g de picrate cristallisé, soit un rendement de 55 p. 100 de la théorie.

Anal. : Tr. : C, 58,04 ; H, 4,88 ; N, 7,70. — Calc. pour $C_{20}H_{23}O_3 + C_6H_3O_7N_3$: C, 57,88 ; H, 4,68 ; N, 7,79.

Hydratation acétique. — On utilise l'acide acétique à 10 p. 100. Dans 1 litre d'acide 20 g de carbinol sont hydratés aisément. Après 1 heure de chauffage, entre 85° et 90° C, le traitement de la solution est analogue ; le rendement en produit rouge est plus faible, de l'ordre de 35 à 40 p. 100, mais la technique est un peu plus simple.

CHAPITRE III

Hydratation du bisphénéthynylcarbinol.

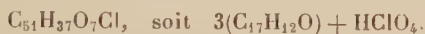
Cette réaction exige des conditions opératoires plus énergiques : température plus élevée et concentration en acide plus forte que dans les expériences précédentes. Nous avons donc utilisé comme milieu réactionnel un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique.

Dans la solution bouillante du carbinol dans l'acide acétique, on ajoute rapidement la totalité de l'acide sulfurique à 65 p. 100 nécessaire.

(*) La détermination des températures de fusion des sels colorés est très difficile du fait du ramollissement des produits avant la fusion, ce qui peut être confondu avec celle-ci et du fait de l'opacité des produits à l'état fondu. Un chauffage lent provoque parfois la décomposition du produit avant la fusion. D'une manière générale, nous avons élevé la température rapidement de 5° à 8° C par minute, ce qui compromet la précision des mesures.

(**) Les microanalyses citées dans ce travail ont été effectuées en partie au Laboratoire de microanalyse de l'École Normale Supérieure, et en partie au Laboratoire Municipal de la Ville de Paris ; nous les remercions tous deux vivement.

Après 1/4 d'heure d'ébullition, la réaction est terminée. Un colorant vert, précipité sous forme de perchlorate, est recristallisé dans l'acide acétique. Il fond à 196°-197° C et semble avoir pour formule brute :



Ses solutions acétiques présentent un maximum d'absorption vers 612 mμ.

La solution renferme encore en faible quantité un autre produit vert pâle et un peu de perchlorate de diphényl-2-6 pyrylium, que nous avons pu caractériser par transformation en diphényl-2-6 pyridine, obtenue par action d'une solution d'ammoniac, et que nous avons comparée avec un échantillon authentique ⁽¹²⁾. Il convient de souligner que le sel de diphényl-2-6 pyrylium était bien le produit primaire attendu de cette réaction.

C. K. Liang ⁽¹³⁾ se borne à constater que, par action de l'acide sulfurique dans l'acide acétique, « les alcools diacétyléniques sont détruits ». Il cite d'ailleurs, dans son mémoire, le cas du bisphénéthynylcarbinol.

Partie expérimentale.

10 g de bisphénéthynylcarbinol sont dissous dans 300 cm³ d'acide acétique cristallisable, qui est porté ensuite à l'ébullition. On ajoute alors rapidement 30 g d'acide sulfurique à 65 p. 100 en poids. Une coloration verte apparaît presque immédiatement. Après 30 minutes de reflux, le mélange est refroidi et le résidu insoluble est séparé de la solution verte. On ajoute alors une solution de 20 cm³ d'acide perchlorique concentré dans 600 cm³ d'eau. Le précipité vert formé, essoré, lavé à l'eau et desséché, pèse 7,2 g. Après épuisement par le tétrachlorure de carbone et dessiccation, on obtient 3,4 g d'un perchlorate noir. Recristallisé dans l'acide acétique, il se présente en microcristaux noirs qui, desséchés à 80° C sous 0,05 mm de mercure, se ramollissent à partir de 175° C pour fondre à 196° C. Rendement : 29,8 p. 100 de la théorie.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,92 ; H, 4,79 ; O, 12,59 ; Cl, 4,02. — *Calc.* pour $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{O}_3 + \text{HClO}_4$: C, 78,52 ; H, 4,77 ; O, 12,19 ; Cl, 4,51.

Les solutions acétiques présentent un maximum d'absorption vers 612 mμ.

Après essorage, la solution vert clair, fortement opalescente, est partiellement neutralisée par le bicarbonate de sodium ; il se forme un

⁽¹²⁾ C. PAAL, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, **29**, 798.

⁽¹³⁾ C. K. LIANG, *Bull. Soc. Chem.*, 1933, **53**, 37.

précipité vert clair. Le filtrat devient presque incolore, mais il reste toujours opalescent. On le verse dans un excès d'ammoniaque aqueux. Le lendemain, la solution est épuisée à l'éther. Après évaporation de ce dernier, le résidu se présente sous la forme d'une huile. Il est distillé sous 0,1 mm de mercure, et cristallise après distillation. Recristallisé dans le minimum d'alcool, il forme de longues aiguilles fondant à 83°-84° C.

Celles-ci ne présentent aucune dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon authentique de diphényl-2-6 pyridine préparé synthétiquement par une technique connue.

CHAPITRE IV

Hydratation du triphénéthynylcarbinol.

Le carbinol étant rigoureusement insoluble dans l'eau, même à chaud, Charles Prévost avait utilisé l'acide acétique comme solvant. Mais l'acide acétique présente de nombreux inconvénients et le rendement en produits colorés est très mauvais ; on peut l'estimer à moins de 10⁻³ par comparaison de la coloration obtenue avec celle de solutions reproduites à partir du colorant isolé. Nous avons essayé divers solvants et surtout ceux qui sont miscibles à l'eau, pour deux raisons : rendre le milieu réactionnel homogène ; pouvoir précipiter les produits de cette réaction, insolubles dans l'eau. Après avoir essayé l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique ⁽¹⁴⁾, le tétrahydrofuranne et l'acide acétique, nous avons finalement employé le dioxanne. Ce solvant permet de mener la réaction en milieu presque homogène, et d'atteindre la température optima de la réaction qui se trouve aux environs de 85° C. De plus la précipitation du mélange réactionnel permet un essorage facile, ce qui n'est pas le cas avec l'alcool isopropylique ou l'acide acétique (précipité résineux). Comme la réaction est très sensible au rapport eau/acide sulfurique, nous avons toujours utilisé le dioxanne anhydre.

Notre but était l'isolement des produits bleus de l'hydratation du carbinol, seul aspect du problème qui retenait notre attention. Nous nous sommes limité à faire varier uniquement la concentration en acide sulfurique, en laissant inchangés les autres facteurs ; il résulte de ces essais que les meilleurs rendements en produits colorés bleus correspondent à l'utilisation d'acide sulfurique à une concentration comprise

(14) M. SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1950, **231**, 159.

entre 43 et 45 p. 100. La réaction est facile et n'exige pas de précautions spéciales.

Le triphénéthynylcarbinol est dissous dans le dioxanne et chauffé au bain-marie. Quand la température atteint 70° C, on introduit rapidement, tout en agitant mécaniquement, la totalité de l'acide sulfurique. La température de la réaction est réglée par l'ébullition du mélange. Celui-ci se colore d'abord en vert, puis devient bleu foncé. Après 6 heures d'ébullition, la réaction semble avoir atteint son terme.

Le mélange refroidi se sépare en deux couches, la couche inférieure colorée en bleu, et la supérieure en vert sale. Nous avons d'abord cherché à analyser le mélange par décantation des deux couches, suivie d'une extraction de la couche inférieure par l'éther, et d'une extraction de la couche supérieure par le même solvant, après addition d'eau; mais cette technique est laborieuse et peu efficace.

Les produits sont donc précipités par addition d'une grande quantité d'eau, essorés et lavés (voir schéma de la séparation page 13).

Le filtrat K bleu verdâtre contient entre autres choses de faibles quantités d'aldéhyde benzoïque. Le précipité A est repris par le benzène et l'eau qu'il contient est éliminée par distillation azéotropique en continu. Le résidu B insoluble dans le benzène est constitué par des sulfates bleus (30 p. 100 du rendement théorique) et la solution benzénique C renferme un mélange de produits colorés très difficiles à analyser.

Pendant longtemps nous avons considéré le résidu B comme un produit homogène. Mais, en reprenant cette fraction par le chloroforme à froid, il apparaît que la moitié environ reste insoluble et que l'aspect extérieur du produit restant est différent de celui du mélange. L'insoluble est constitué de microcristaux brun doré à éclat métallique. Recristallisés dans le chloroforme ou mieux dans le dichloréthane, ils forment des microaiguilles se ramollissant à partir de 170° C pour fondre à 230° C. C'est ce produit que nous appellerons dorénavant BHSO₄ et dont l'étude fait l'objet de la deuxième partie de ce travail. La solution chloroformique D est mélangée avec un volume égal de benzène. Il précipite ainsi une laque bleue à reflets violacés (B'HSO₄) dont le poids correspond à un rendement d'environ 10 p. 100. Pour une meilleure purification, on peut précipiter le perchlorate qui, recristallisé dans l'acide acétique, fond à 209° C et dont le spectre d'absorption en solution acétique présente des maxima à 404 mμ et à 592 mμ (*). Sa composition n'est pas incompatible avec la formule C₅₀H₃₅O₇Cl, soit :



(*) Il est difficile de se prononcer avec trop d'assurance sur la netteté de la séparation des produits B'ClO₄/B''ClO₄, étant donné les difficultés du contrôle de cette séparation. Néanmoins, il paraît clair qu'on est en présence de deux individus chimiques distincts. C'est seulement la préparation des dérivés non salifiés qui permettrait de conclure.

La partie soluble dans le mélange benzène-chloroforme $B''HSO_4$, transformée en perchlorate $B''ClO_4$ fond vers $230^\circ C$. Son spectre d'absorption en solution acétique présente des maxima à 400 m μ et à 590 m μ (*). La composition de ce produit n'est pas incompatible avec la formule : $C_{75}H_{53}O_3Cl$, soit $3(C_{25}H_{16}O) + HClO_4 + 2H_2O$.

La solution benzénique C n'a pas été étudiée systématiquement. Plusieurs des composés qu'elle renferme sont instables, d'autres ont le caractère de hauts polymères. Elle contient des produits colorés en vert et en bleu, et un produit jaune H qui recristallisé dans le tétrahydrofuranne devient orange à partir de $180^\circ C$ environ et fond à 249° - $250^\circ C$. Sa formule brute serait $C_{50}H_{38}O_5$, soit $2(C_{25}H_{16}O) + 3H_2O$. Ce dérivé se forme en quantité plus abondante quand on abaisse la concentration en acide sulfurique. Par contre, si l'on augmente cette concentration on trouve dans cette fraction un corps incolore I difficilement soluble dans l'acétone qui recristallisé dans le benzène ou le dioxanne fond à $187^\circ C$ et dont la formule brute serait $C_{25}H_{16}O$. Ce serait donc un isomère de la matière première (**).

Partie expérimentale.

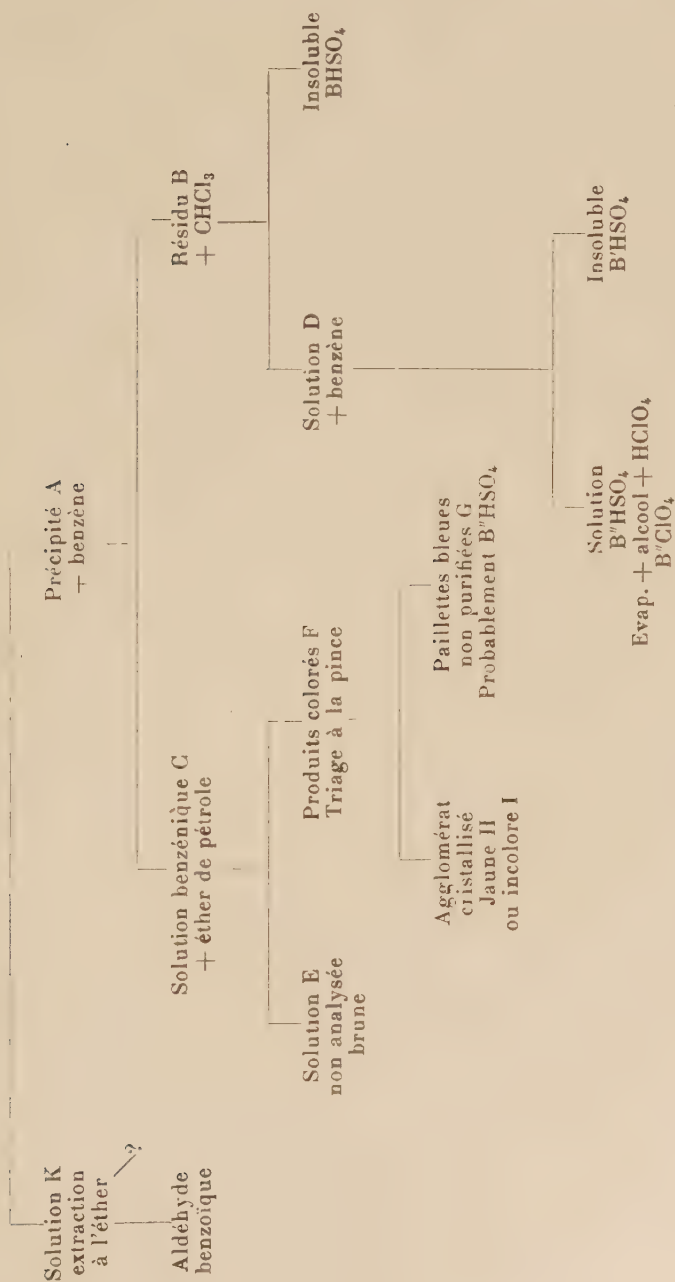
Une solution de 50 g de triphénéthynylcarbinol dans 250 cm³ de dioxanne anhydre est portée au bain-marie ; à une température voisine de $70^\circ C$, puis additionnée assez rapidement de 130 g d'acide sulfurique à 43 p. 100 (en poids). Le mélange est maintenu 6 heures à l'ébullition (environ $85^\circ C$). L'agitation mécanique est nécessaire pendant toute la durée de l'opération, le milieu formant deux couches non miscibles en toutes proportions. Le mélange change de couleur au cours de la réaction, d'abord marron, puis vert, il devient enfin bleu vert très foncé. La réaction terminée, le mélange est refroidi, puis dilué de 2 litres d'eau distillée et abandonné pendant 12 heures. Le précipité formé A est essoré et lavé à l'eau jusqu'à ce que le filtrat passe incolore et que son pH s'inscrive entre 6 et 7. Le filtrat K bleu verdâtre est extrait à l'éther. La fraction étherée est lavée soigneusement à l'eau puis l'éther en est chassé. Le faible résidu, liquide à odeur d'aldéhyde benzoïque est distillé sous pression réduite. Le distillat est soumis à l'action d'une solution sulfurique de dinitro-2-4 phénylhydrazine. Le précipité orangé est cristallisé dans l'acétate d'éthyle. Il fond à $241^\circ C$, température non abaissée par mélange avec la dinitro-2-4 phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque.

Le précipité A est additionné de 300 cm³ de benzène, et l'eau est éliminée en continu, par entraînement azéotropique. Le mélange dessé-

(*) Voir la note de la page 11.

(**) Il n'est pas impossible que le produit I constitue un mélange.

Mélange réactionnel + eau



ché est refroidi, et le résidu B, insoluble dans le benzène (18 g) est séparé, par essorage, de la solution benzénique C fortement colorée en vert. Le résidu B est repris par 30 cm³ de chloroforme froid. La partie insoluble BHSO₄ (9 g) constituée de microcristaux bruns à reflets métalliques est essorée.

A la solution chloroformique D est ajouté un égal volume de benzène. Le précipité obtenu formé de 6 g de B'HSO₄ bleu à reflets violacés est séparé de la solution bleue de B''HSO₄. La solution de B''HSO₄ est ensuite évaporée. Le résidu (3 g) se présente sous forme d'une laque amorphe bleue, à reflets violacés. La séparation des produits contenus dans la solution benzénique C est laborieuse.

Le mélange abandonné 3 mois laisse déposer un solide F (10 g) qui est séparé de la solution E. Il se présente sous forme hétérogène (des fines paillettes bleu violacé enrobent des gros cristaux jaune verdâtre). Un triage à la pince permet de séparer sommairement ces deux produits. Le produit jaune (3,5 g) est recristallisé trois fois dans le tétrahydrofuranne (le produit jaune H). Les paillettes bleues n'ont pas été purifiées mais c'est très probablement encore le produit B'HSO₄. Le produit incolore I peut être isolé, quand il est présent dans le mélange, en reprenant le résidu F par l'acétone. La solution brune E n'a pas été analysée.

Le produit BHSO₄ est recristallisé dans le chloroforme ou, mieux encore, dans le dichloréthane. La dissolution est longue et difficile. L'emploi d'un grand excès de solvant l'accélère, mais il faut alors éliminer cet excès avant de l'abandonner à la cristallisation. Le sulfate cristallise en petites aiguilles brunes à éclat métallique. Il est insoluble à chaud dans l'eau et le benzène, très peu soluble dans le méthanol, l'éthanol et le tétrachlorure de carbone, un peu plus dans l'acétone, par contre, assez soluble dans le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le chloroforme, le dichloréthane, et très soluble dans l'acide acétique. Les cristaux se ramollissent à partir de 170° C pour fondre à 230° C.

Analyse de produit desséché 6 heures à 140° C sous 0,1 mm de mercure.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,46; H, 4,73; S, 3,83. — Calc. pour C₅₀H₃₈O₈S : C, 75,16; H, 4,79; S, 4,01.

Spectre ultra-violet proche et visible : $\lambda_{\max}$ 392 m μ et 598 m μ (dans l'acétone et dans l'acide acétique).

Spectre infra-rouge (voir page 40) : absence de bande entre 4000 et 3450 cm⁻¹, bandes à 1650, à 1605, à 1594, à 1574 cm⁻¹ (suspension dans l'huile de vaseline).

Le sel B'HSO₄, en suspension dans l'alcool est agité longtemps avec un léger excès d'acide perchlorique. Une décoloration prononcée de la solution alcoolique est un indice de la fin de la réaction.

Le solide essoré $B'ClO_4$ est recristallisé dans l'acide acétique glacial. Il est desséché à $80^\circ C$ sous 0,01 mm de mercure pendant 6 heures. Il se ramollit vers $195^\circ C$ pour fondre à $209^\circ C$ et se décomposer à $212^\circ C$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,18 ; H, 4,63 ; Cl, 4,34. — Calc. pour $C_{50}H_{35}O_7Cl$: C, 76,67 ; H, 4,50 ; Cl, 4,53.

Spectre ultra-violet proche et visible : λ_{max} 404 et 592 m μ (en solution dans l'acide acétique).

Le troisième sel $B''HSO_4$, traité par l'acide perchlorique comme le second, et recristallisé de la même façon, se ramollit à partir de $195^\circ C$ pour fondre vers $230^\circ C$ et se décomposer vers $235^\circ C$.

Anal. : Tr. p. 100 ; C, 79,00 ; H, 4,87 ; O, 12,37 ; Cl, 2,92. — Calc. pour $C_{75}H_{53}O_9Cl$: C, 79,45 ; H, 4,71 ; O, 12,70 ; Cl, 3,13.

Spectre ultra-violet proche et visible : λ_{max} 400 et 590 m μ (en solution dans l'acide acétique).

Le produit H, recristallisé dans le tétrahydrofuranne, se présente en cristaux qui deviennent orangés à partir de $180^\circ C$ et fondent à $249^\circ C$ - $250^\circ C$. Ce produit paraît être sensible à la lumière et à la chaleur.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,87 ; H, 5,66. — Calc. pour $C_{50}H_{38}O_5$: C, 83,54 ; H, 5,33.

Le produit incolore I, recristallisé dans le benzène ou le dioxanne, fond à $187^\circ C$ en jaunissant.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 89,49 ; H, 5,12. — Calc. pour $C_{25}H_{16}O$: C, 90,32 ; H, 4,86.

DEUXIÈME PARTIE

STRUCTURE DU PRODUIT BHSO₄

CHAPITRE PREMIER

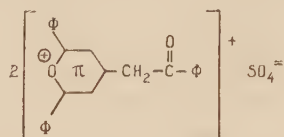
Etablissement de la formule brute.

La première difficulté rencontrée dans l'étude de cette structure était l'établissement de la formule brute ⁽¹⁵⁾. L'analyse du produit, après le traitement déjà décrit aux pages 12 et 14, correspond à une formule brute $C_{50}H_{38}O_5S$, soit :



(15) M. SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1956, **242**, 3088.

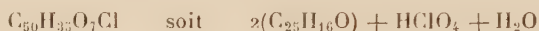
Nous pensons donc que notre produit était le sulfate neutre de diphényl-2-6 phénacyl-4 pyrylium :



selon le raisonnement développé à la page 34 pour le produit immédiat de l'hydratation des triples liaisons du triphénéthynylcarbinol. Mais la coloration du produit indiquait la présence de chromophores plus puissants que ceux présents dans cette formule présumée. Nous avons donc cherché à préparer des sels de monoacides. Tel est le cas du picrate, fondant à 144° C, dont la formule brute est $\text{C}_{56}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{N}_3$, soit :



et du perchlorate fondant à 196° C de formule brute :



et dont le spectre d'absorption est identique à celui de BHSO_4 .

De ces résultats on peut conclure trois choses :

1° que le cation organique résulte du doublement de la matière première,

2° qu'une molécule d'eau du sulfate ne fait pas partie du cation organique,

3° que le sulfate existe dans la molécule sous forme de sulfate acide.

La formule brute serait donc :



Cette hypothèse a été confirmée par le fait que la pseudobase BOH libérée est la même, que l'on parte du sulfate ou du perchlorate, d'après l'équation :



Obtenue par action de la potasse alcoolique, la pseudobase se présente en cristaux rouge brique (cristallisés à froid dans le mélange benzène-éther de pétrole) et fond nettement à 165° C ; son spectre d'absorption visible présente, en solution acétonique, un maximum à environ 448 mμ. La cryoscopie dans le benzène indique un poids moléculaire de 700, ce qui confirme le doublement de la molécule de départ. La base, traitée par un acide, redonne le colorant bleu, que nous avons pu aisément récupérer sous forme de picrate ou de perchlorate, identiques à ceux obtenus par double décomposition. Cette recherche préliminaire nous permet de tirer les conclusions suivantes.

Le cation coloré correspond à l'intervention de deux molécules de triphénéthynylcarbinol + une molécule d'eau + un proton :



La fonction salifiable est certainement un cation oxonium et, étant donné la structure de la matière première et la stoechiométrie de la formation de la base, il existe sous forme de cation pyrylium. Tout ceci sera confirmé en détail dans le chapitre suivant.

Partie expérimentale.

B-picrate : 0,300 g du sulfate BHSO_4 sont agités avec 0,090 g d'acide picrique en suspension dans 10 cm³ d'alcool jusqu'à diminution sensible de la coloration de la solution alcoolique : le produit essoré, recristallisé dans l'acide acétique, donne des aiguilles violacées. Desséchées à 80° sous 0,01 mm de mercure, elles fondent à 144° C.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,51 ; H, 4,13 ; N, 4,79. — Calc. pour $\text{C}_{56}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{N}_3$: C, 73,75 ; H, 4,09 ; N, 4,61.

Perchlorate : 0,250 g du sulfate BHSO_4 sont mis en présence de 10 cm³ d'alcool et de 0,3 cm³ d'acide perchlorique concentré et agités jusqu'à ce que la solution devienne vert clair. Le produit est essoré et cristallisé dans l'acide acétique. Il donne des cristaux bruns d'aspect mordoré qui fondent à 196° C.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,33 ; H, 4,64 ; O, 14,27 ; Cl, 4,26. — Calc. pour $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{Cl}$: C, 76,67 ; H, 4,50 ; O, 14,30 ; Cl, 4,53.

Pseudobase : 2,5 g du sulfate BHSO_4 , en suspension dans l'alcool, sont agités avec de la potasse en pastilles, ajoutée au fur et à mesure de la dissolution, jusqu'à disparition de la coloration bleue de la solution. Cette dernière devient rouge clair ainsi que le précipité formé. Ce précipité, lavé à l'alcool, est desséché et repris par le benzène. La solution benzénique rouge foncé (environ 50 cm³) est séparée des cristaux de sulfate de potassium. Elle est diluée de 250 cm³ d'éther de pétrole. Après deux jours, des cristaux rouge brique, bien formés, apparaissent sur les parois du récipient. Il est possible d'en recueillir 1,5 g, rendement 68,5 p. 100 de la théorie, ces cristaux fondent à 165° C, le spectre de leur solution acétonique présente un maximum à 448 mμ.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 85,65 ; H, 5,32. — Calc. pour $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{O}_4$: C, 85,69 ; H, 5,18.

Cryoscopie dans le benzène : substance G = 1,0853 g masse du benzène $g = 16,2925$ g ; $\Delta t = 0^{\circ}49$; $M = 680$.

Le spectre infra-rouge, en suspension dans l'huile de vaseline (voir page 40), est analysé à la page 30.

Formation du picrate et du perchlorate à partir de la base. — La base, en suspension dans l'alcool, est agitée avec quelques gouttes d'acide sulfurique à 50 p. 100 jusqu'à disparition des cristaux rouge brique. La solution devient alors bleu foncé. On traite cette solution par les acides respectifs comme dans le cas de la préparation des sels à partir du sulfate de la base. Les produits obtenus sont identiques au picrate et perchlorate déjà décrits. La solution alcoolique d'acide sulfurique peut être remplacée par l'acide acétique

CHAPITRE II

Analyse fonctionnelle.

Nous avons vu, de façon détaillée dans le chapitre précédent, les méthodes qui nous ont permis d'établir la formule brute du cation B⁺.

Ce dernier renferme trois atomes d'oxygène ⁽¹⁶⁾ dont nous devons préciser le rôle avant de nous prononcer pour une formule développée du cation.

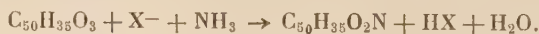
En fait :

- deux atomes d'oxygène se trouvent dans des noyaux hétérocycliques hexagonaux ;
- le troisième est un oxygène cétonique.

Ceci a pu être établi de la façon suivante :

Mise en évidence du premier cycle oxygéné. — Nous avons montré précédemment qu'un des atomes d'oxygène devait faire partie d'un cycle oxygéné porteur d'une charge positive (cation pyrylium).

En effet, par action sur le sel BHSO₄ du carbonate d'ammonium ⁽¹⁷⁾, ⁽¹⁸⁾, ⁽¹⁹⁾, ⁽³⁾, on obtient, avec un rendement de 80 p. 100, un produit rouge orangé qui renferme un atome d'azote et que nous appellerons produit BN :



⁽¹⁶⁾ SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1956, **243**, 69.

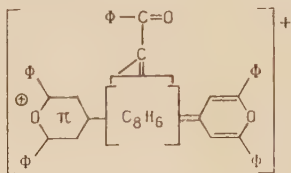
⁽¹⁷⁾ A. BAYER, *Ber. Chem. Gesells.*, **43**, 2338.

⁽¹⁸⁾ W. DILTHEY, *J. prakt. Chem.*, 1921, **101**, 177.

⁽¹⁹⁾ O. DIELS et K. ALDER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1927, **60**, 716.

Mise en évidence d'un second cycle oxygéné. — Le fait que le cation B^+ se forme à partir de 2 molécules de triphénéthynylcarbinol peut laisser supposer l'existence d'un deuxième cycle hexagonal oxygéné. Cependant le cation B^+ est univalent, et son spectre d'absorption est pratiquement le même en solution acétique et acétonique, ce qui n'est pas le cas nous l'avons vu pour le produit BN.

S'il existe bien un second noyau oxygéné, le cation ne portant qu'une seule charge positive, et si ce noyau est conjugué du groupement pyrylium, on se trouverait en présence d'un composé apparenté à ceux que Riester et Wizinger ont décrits sous le nom de pyrylocyanines et représentables par le schéma :



Dans le tronçon C_8H_6 il faut comprendre un noyau benzénique puisque 2 molécules de triphénéthynylcarbinol sont intervenues ; donc ce tronçon de C_8H_6 se décompose en $C_6H_5 - C_2H$.

Pour mettre en évidence le deuxième noyau oxygéné, nous avons eu recours à l'action, en milieu acétique bouillant, de l'acétate d'ammonium, méthode qui permet de passer des pyrones aux pyridones⁽²⁰⁾,⁽²¹⁾.

Le produit BN, ainsi traité, se décolore et donne des aiguilles fibreuses incolores fondant à 196° C que nous appellerons BNNH.

Dans les mêmes conditions opératoires, on peut obtenir le composé BNNH à partir du sulfate de la base B.

Sa formule brute est $C_{50}H_{36}ON_2$. La réaction globale est donc :



Cette molécule renferme donc un atome d'hydrogène de plus que la molécule de départ. Néanmoins la recherche des hydrogènes mobiles est négative, à froid comme à chaud : on peut donc exclure la formation d'un noyau dihydropyridinique, et penser à l'apparition d'un second noyau pyridinique.

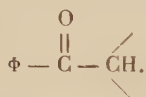
Le produit BNNH donne une dinitrophénylhydrazone orangée fondant à 216° C ; son spectre d'absorption infra-rouge ne possède pas de bandes entre 4 000 et 3 500 cm^{-1} mais il présente une bande à 1 683 cm^{-1} et une bande à 1 453 cm^{-1} (Le spectre est obtenu par évaporation sur sel gemme de la solution du dérivé BNNH dans le tétrahydrofuranne). On voit que la fréquence cétonique (1 683 cm^{-1}) est élevée par rapport

⁽²⁰⁾ J. A. LEBEN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, **29**, 1673.

⁽²¹⁾ J. FRIED et R. C. ELDERFIELD, *J. Org. Chem.*, 1941; **6**, 566.

à celles que donnent les produits BHSO_4 et BN et se trouve dans le domaine des phénylcétone non conjuguées.

On peut donc admettre une disparition de la conjugaison entre le groupe benzoyle et le reste de la molécule, ceci étant probablement dû à une migration de la double liaison, qui conduirait à un système tel que :

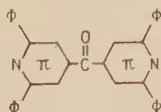


Nous indiquerons ultérieurement le mécanisme de formation du composé BNNH qui rend compte de l'introduction, dans cette partie de la molécule, d'un atome d'hydrogène supplémentaire.

De toute façon, il fallait démontrer la présence dans le produit BNNH d'un second noyau pyridique.

L'oxydation du corps BNNH , par le permanganate de potassium en milieu acétonique fournit, en dehors de gaz carbonique et d'acide benzoïque, un produit neutre, incolore, fondant à 201°C , de formule brute $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{ON}_2$, celui-ci fournit une dinitrophénylhydrazone jaune, fondant à $302^\circ\text{--}303^\circ \text{C}$ et une oxime fondant à 236°C . Le spectre d'absorption infra-rouge présente une bande à 1661 cm^{-1} .

Cette cétone renferme déjà un groupe diphenyl-2-6 pyridyl-4; nous avons supposé qu'elle avait une structure symétrique, ce qui fut confirmé par la synthèse de la *bis*(diphenyl-2-6 pyridyl-4) cétone :



laquelle est bien identique à notre produit de dégradation (même point de fusion mélangé du produit et de ses dérivés caractéristiques). Cette synthèse est décrite dans l'Annexe I (p. 37).

Partie expérimentale.

Préparation du produit BN . — On porte à reflux le mélange de 3 g du sel BHSO_4 et de 3 g de carbonate d'ammonium dans 50 cm^3 d'alcool jusqu'à ce que le carbonate d'ammonium cesse de se déposer dans le réfrigérant. Il se forme un précipité rouge clair. La solution alcoolique est orangée. Le précipité desséché est repris par le benzène. La solution benzénique (environ 50 cm^3) est séparée du sulfate d'ammonium. On ajoute à la solution benzénique rouge 350 cm^3 d'alcool et l'azéotrope benzène-alcool est chassé sous une pression d'environ 100 mm de mer-

cure. Lorsque l'ébullition devient tumultueuse, on porte à reflux sous pression normale et laisse grossir les cristaux.

Les cristaux rouge-orangé fondent à 218° C. Le produit, recristallisé dans un mélange alcool-acétate d'éthyle, fond à 220° ; cristallisé à froid dans un mélange benzène-éther de pétrole, il fond à la même température. Ses solutions acétoniques présentent un maximum d'absorption qui s'étale entre 370 et 385 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,26$), ses solutions dans l'acide acétique pur en présentent deux, l'un à 335 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,36$) et l'autre à 412 ($\log \epsilon = 4,09$), ses solutions dans l'acide acétique à 95 p. 100 en présentent également deux, l'un à 328 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,43$) et l'autre à 506 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,47$). Le spectre infra-rouge en suspension dans l'huile de vaseline (voir annexe II) présente, entre autres choses, l'absence de bandes entre 4000 et 3500 cm^{-1} , une bande à 1653 cm^{-1} , un épaulement à 1603 cm^{-1} et deux bandes respectives à 1599 et 1584 cm^{-1} .

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,07; H, 5,20; N, 2,06. — Calc. pour $C_{60}H_{35}O_2N$: C, 88,10; H, 5,14; N, 2,05.

Perchlorate de la dinitro-2-4 phénylhydrazone du cation B^{+} . — 0,250 g de sulfate bleu, en suspension dans 10 cm^3 d'éthanol, sont agités pendant 4 heures avec une solution de 0,200 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 1,5 cm^3 d'acide sulfurique, 1 cm^3 d'eau et 15 cm^3 d'éthanol. Les cristaux bleus disparaissent et la solution devient vert foncé. Après addition de 0,3 cm^3 d'acide perchlorique à 60 p. 100 dans 2 cm^3 d'eau. et agitation pendant 1 heure, le précipité est essoré, recristallisé dans 15 cm^3 d'acide acétique, et desséché pendant 8 heures à 80° C sous 0,02 mm de mercure. On obtient 0,180 g de cristaux bleu violacé, fondant à 202° C. Rendement : 58 p. 100 de la théorie.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,69; H, 4,23; N, 5,47; Cl, 3,31. — Calc. pour $C_{56}H_{39}O_{10}N_4Cl$: C, 69,81; H, 4,08; N, 5,82; Cl, 3,68.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone du composé BN. — 0,200 g du composé sont dissous dans 30 cm^3 d'une solution alcoolique de gaz chlorhydrique et mélangés à 0,116 g (100 p. 100 d'excès) de dinitrophénylhydrazine dissoute dans 25 cm^3 du même solvant. Après 1 heure, on ajoute 10 cm^3 d'eau. Un précipité cristallisé rouge brique (feuillets brillants) se forme au bout de 48 heures (0,250 g). Le précipité est recristallisé dans un mélange alcool-acétate d'éthyle, $F = 232^{\circ}$ C (0,230 g). Rendement : 91 p. 100 de la théorie.

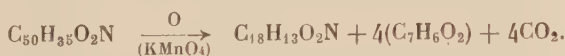
Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,82; H, 4,82; N, 8,12. — Calc. pour $C_{56}H_{39}O_5N_8$: C, 78,03; H, 4,56, N, 8,12.

Oxydation permanganique du composé BN. Premier essai. — On dissout 1,5 g du composé BN dans 250 cm^3 d'acétone anhydre distillée

sur permanganate, et on ajoute, par petites portions, 5,56 g de permanganate de potassium. Après 3 heures d'agitation à froid, et 1 heure d'agitation à chaud, la coloration de la solution permanganique persiste. La solution est décolorée avec quelques gouttes de méthanol. Le précipité formé de bioxyde de manganèse et de sels de potassium est essoré et extrait au Soxhlet pendant 3 heures par de l'acétone. Les solutions acétoniques sont réunies et le solvant évaporé. Le résidu rosâtre (0,77 g) ne fond pas à 350° C, sur le bloc Maquenne. Ce précipité est alors dissous à chaud dans 50 cm³ d'eau et introduit dans 10 cm³ d'acide sulfurique à 10 p. 100. Il apparaît un précipité volumineux, qui est extrait à l'éther. Après évaporation le résidu blanchâtre est recristallisé dans l'alcool, dans lequel il se montre peu soluble. Il en résulte de fines aiguilles (0,53 g) fondant à 278° C en tube capillaire fermé. Il ne se manifeste pas d'abaissement de la température de fusion par mélange avec l'acide diphenyl-2-6 pyridine-4 carboxylique préparé par synthèse. Rendement 88 p. 100 de la théorie. Le précipité salin est extrait 4 fois à l'eau bouillante. La solution jaunâtre est introduite dans 20 cm³ d'acide sulfurique à 10 p. 100. On observe un dégagement gazeux et la formation d'un précipité blanc ouateux. La solution est extraite à l'éther. Après évaporation de l'éther il reste 0,92 g d'un résidu qui est sublimé à 100° sous 15 mm de mercure. Les aiguilles sublimées fondent à 122° au tube capillaire fermé et ne présentent pas d'abaissement de la température de fusion avec l'acide benzoïque. Rendement : 86 p. 100 de la théorie (en comptant quatre noyaux benzéniques participant à sa formation).

Deuxième essai. — Cet essai est destiné à mettre en évidence la formation du gaz carbonique. On utilise un défaut de permanganate (4,63 g). L'opération est conduite dans les mêmes conditions que précédemment. La coloration du permanganate disparaît à la fin de la réaction. La coloration jaune due au dérivé non oxydé persiste. La solution aqueuse des sels de potassium est acidifiée comme dans le premier essai. Le gaz dégagé, entraîné par de l'azote (exempt de gaz carbonique), trouble l'eau de baryte, c'est donc du gaz carbonique.

Le produit BN(C₅₀H₃₅O₂N) est dégradé en 1 molécule d'acide diphenyl-2-6 isonicotique, 4 molécules d'acide benzoïque et probablement 4 molécules de gaz carbonique :



Préparation du composé BNNH à partir du composé BN. — 2,66 g du produit BN sont portés à l'ébullition à reflux pendant 4 heures dans 40 cm³ d'acide acétique en présence de 2 g d'acétate d'ammonium. La solution, d'abord rouge foncé, devient ensuite rouge clair et un préci-

pité blanc fibreux se prend en masse et occupe tout le volume du mélange réactionnel. Le produit est essoré, lavé à l'acide acétique et à l'eau. Recristallisé deux fois dans l'acide acétique à 95 p. 100 il donne des cristaux fibreux $F = 196^{\circ} \text{C}$, rendement 79 p. 100 de la théorie.

Préparation directe du composé BNNH à partir du sulfate bleu. — 5 g de sulfate du cation B^{+} sont portés à reflux avec 6 g d'acétate d'ammonium dans 60 cm³ d'acide acétique pur. Après 15 minutes d'ébullition, la solution devient rouge. Après 30 minutes apparaissent quelques flocons blancs. Le reflux est maintenu pendant 6 heures. La coloration rouge de la solution persiste. Le lendemain un produit rosâtre pris en masse est essoré, lavé à l'acide acétique, à l'eau et à l'alcool. Le produit desséché pèse 4,04 g. Il est recristallisé deux fois dans l'acide acétique à 95 p. 100; incolore il fond à 196°C et ne présente pas d'abaissement de température de fusion par mélange avec le produit préparé à partir du composé BN. On obtient 3,50 g de produit, c'est-à-dire 82 p. 100 de la théorie.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 88,09; H, 5,08; N, 4,10; H mob., 0,00, — Calc. pour $C_{50}H_{36}ON_2$: C, 88,20; H, 5,33; N, 4,12.

Son spectre ultra-violet est caractérisé par un λ_{max} vers 250 m μ . Son spectre infra-rouge (voir Annexe II) par l'absence de bande entre 4 000 et 3 500 cm⁻¹ et par la présence, entre autres, de bandes à 3 049, 2 980, 1 683, 1 599, 1 584, 1 551, 1 495 et 1 453 cm⁻¹ (Le spectre est déterminé sur un échantillon obtenu par évaporation de la solution dans le tétrahydrofurane sur une lame de sel gemme).

Par addition de 25 p. 100 d'alcool aux solutions acétiques provenant de la réaction et des cristallisations, on précipite un produit (environ 0,45 g), qui recristallisé dans le mélange alcool-acétate d'éthyle, fournit de longues aiguilles, $F = 265^{\circ} \text{C}$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 90,25; H, 5,30; N, 4,41. — Calculé pour $C_{50}H_{34}N_2$: C, 90,60; H, 5,17; N, 4,23.

Préparation de la dinitro-2-4 phénylhydrazone du composé BNNH. — 0,15 g de composé sont dissous dans 30 cm³ d'une solution alcoolique de gaz chlorhydrique. Cette solution est additionnée de 1,2 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dissous dans 10 cm³ du même solvant. La solution est orangée. Après 24 heures l'addition de 10 cm³ d'eau provoque l'apparition d'un louche. Une partie de l'alcool est évaporée sous pression réduite. Le reste est abandonné pendant 24 heures à la cristallisation. Le précipité orange formé, essoré et recristallisé dans l'acétate d'éthyle fond à 216°C .

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,76; H, 5,04; N, 9,38. — Calculé pour $C_{50}H_{40}O_4N_6$: C, 78,12; H, 4,68; N, 9,76.

Oxydation permanganique du produit BNNH. — 1 g du produit dissous dans 200 cm³ d'acétone anhydre distillée sur permanganate est traité par 1,7 g de permanganate introduit par petites portions. Après 20 heures, la coloration du permanganate persiste. Elle ne disparaît pas après 1 heure de reflux. Quelques gouttes de méthanol provoquent la décoloration de la solution. Le précipité de bioxyde de manganèse essoré est extrait par l'acétone, pendant 2 heures dans l'appareil de Soxhlet. Les solutions acétoniques sont réunies et l'acétone évaporée. Le résidu (0,67 g) fond à 192° C. Recristallisé dans l'acétone il se présente sous forme d'aiguilles prismatiques transparentes fondant à 202° C-203° C qui ne donnent pas d'abaissement de la température de fusion par mélange avec la *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone ; les dinitro-2-4 phénylhydrazones sont également identiques (Rendement 94 p. 100 de la théorie).

Le précipité de bioxyde de manganèse est extrait 5 fois à l'eau bouillante et introduit dans 10 cm³ d'acide sulfurique à 10 p. 100. On observe un dégagement gazeux. L'acide précipité, sous forme de flocons, est extrait à l'éther. Après l'évaporation du solvant il reste un solide jaunâtre (0,28 g) qui est sublimé à 100° C sous 12 mm de mercure. On obtient des aiguilles blanches qui fondent à 122° C au tube capillaire fermé. Pas d'abaissement de la température de fusion par mélange avec l'acide benzoïque. Rendement 78 p. 100 de la théorie (compté pour deux noyaux benzéniques). Le deuxième essai a été effectué avec un défaut de permanganate, à savoir 1,40 g, en vue de mettre en évidence la formation de gaz carbonique. Toutes ces opérations ont été effectuées dans les mêmes conditions que dans le premier cas. Le gaz carbonique a été mis en évidence de la même façon. Néanmoins le dégagement gazeux a été plus faible que dans le cas de l'oxydation du produit BN.

Le produit BNNH est dégradé en une molécule de *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone, deux molécules d'acide benzoïque et probablement une molécule de gaz carbonique :



CHAPITRE III

Établissement de la structure.

Les recherches précédemment décrites nous ont permis de connaître la majeure partie de l'édifice moléculaire en étude.

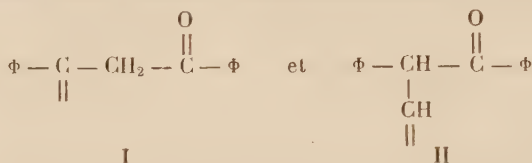
Pour connaître la totalité du squelette, il reste à établir la structure d'un chaînon porté par l'atome de carbone du produit BNNH, carbone

qui relie les deux noyaux diphényl-2-6 pyridiques, substitués en 4, et à fixer la place de la double liaison.

Le chaînon a pour formule brute :



Ainsi que nous l'avons montré, dans le chapitre précédent, ce chaînon doit comporter un groupe benzoyle non conjugué, ce qui nous donne à choisir entre les deux formules développées suivantes :

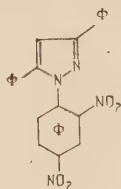


Dans les deux cas, puisqu'il n'y a pas de conjugaison, la double liaison doit unir la partie connue de la molécule à celle dont la structure reste à déterminer.

Notons encore que le spectre infra-rouge du composé BNNH comporte une bande à 1453 cm^{-1} qui correspond à la position de la bande de $—CH_2—$, ce qui incite à envisager la formule I.

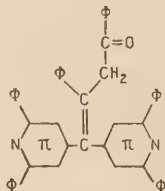
Le problème a été résolu par une ozonisation ⁽¹⁶⁾. En effet, celle-ci donne :

- la dipyridylcétone déjà décrite,
- du dibenzoylméthane, identifié par action de la dinitro-2-4 phénylhydrazine, qui conduit finalement au diphényl-3-5 [(dinitro-2-4) phényl-1]pyrazole



lui-même identifié par comparaison à un échantillon authentique ⁽²²⁾ (F = 152°C) obtenu indépendamment.

On connaît donc la structure du produit BNNH, soit :

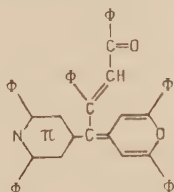


⁽²²⁾ W. CROXALL et J. O. VAN HOOK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2422.

Il convient maintenant de remonter au cation B^+ en suivant à l'envers le cycle des transformations qu'il a subies.

L'étude, dans le chapitre précédent, du produit BN nous a montré l'existence du noyau pyridique et nous a amené à supposer la présence d'une phénylcétone α -éthylénique.

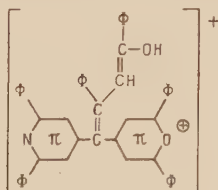
On arrive donc pour BN à la formule ci-dessous :



Dans des cas plus simples, J. A. Leben, J. Fried et R. C. Elderfield, employant la méthode à l'acétate d'ammonium, avaient obtenu des pyridones. Ici, au contraire, il se forme à partir du produit BN, un nouveau noyau pyridique, la molécule renfermant un atome d'hydrogène de plus ; il y a corrélativement migration d'une double liaison et la conjugaison disparaît.

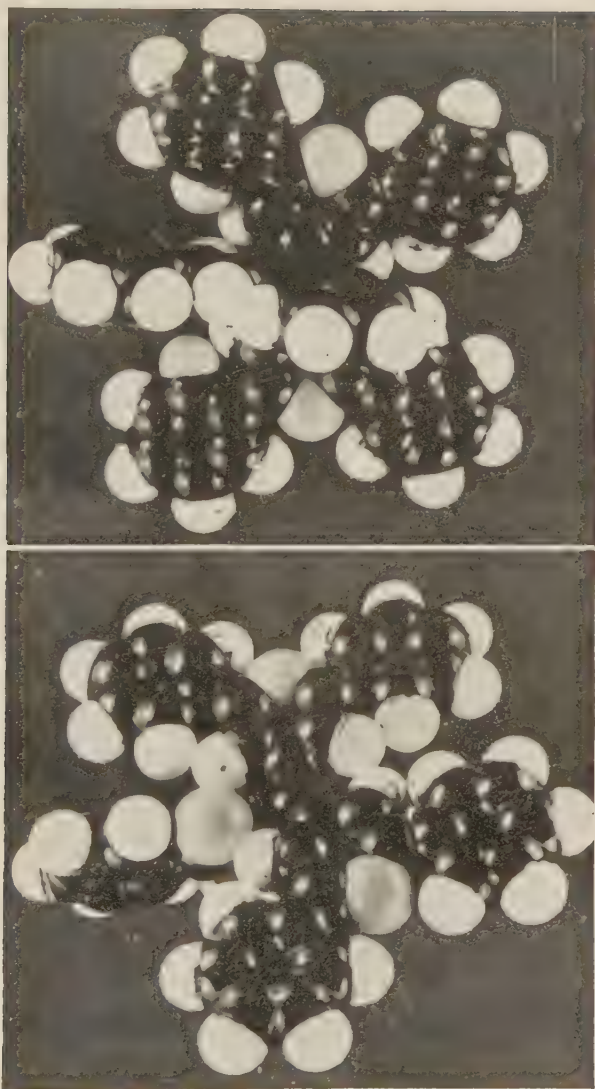
Toutes ces constatations concordent pour expliquer le rôle joué, dans cette réaction, par l'acidité du milieu.

L'effet bathochrome de la salification sur le produit BN nous a incité à admettre la salification du noyau pyranique selon :

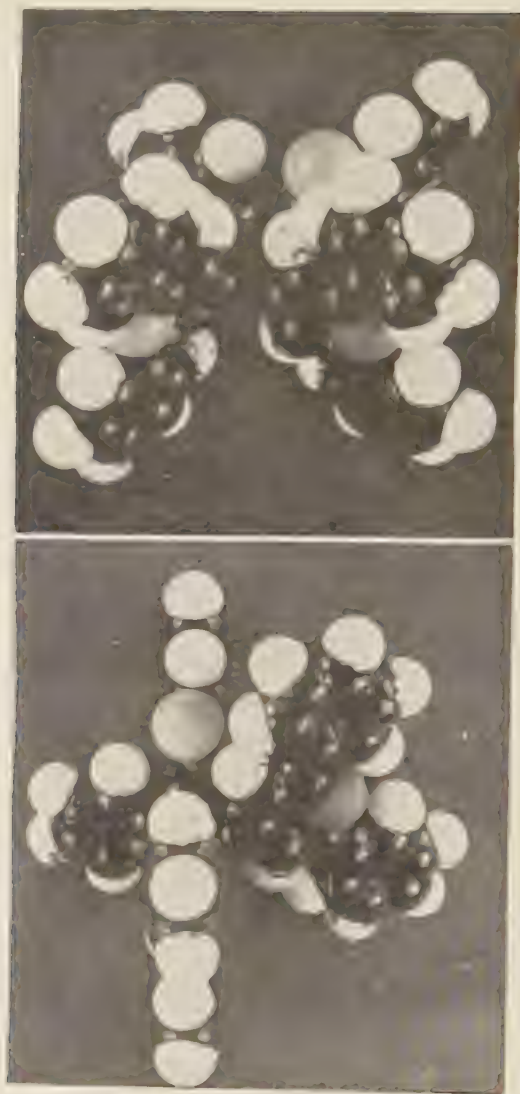


système dans lequel le carbonyle est énolesé.

La salification du produit BN par l'acide acétique mérite une certaine attention. Nous avons signalé ⁽¹⁶⁾ que le spectre de ce produit en solution acétique comporte deux maxima l'un vers 410 et l'autre vers 500 m μ . Or ces maxima sont abaissés par rapport au maximum du spectre en solution acétonique. Comme l'intensité de la coloration rouge des solutions acétiques du produit est très forte nous voulions révérier ce spectre. Nous nous sommes aperçu que ces solutions dans l'acide acétique pur, initialement rouges, deviennent très rapidement jaunes. Le spectre de cette solution jaune ne présente pas de maximum vers 500 m μ mais il en comporte bien un à 412 m μ . Par contre, en utilisant l'acide acétique à 95 p. 100 la coloration rouge intense persiste très longtemps et le spectre présente un maximum à 506 m μ et l'absence



Deux vues perspectives dans l'hypothèse du système cyaninique plan.



Deux vues perspectives dans l'hypothèse de la planéité
du système formé d'un chromophore « vinopyronique ».

On voit que le produit BHSO_4 appartient bien, comme on l'avait déjà supposé, à la série des pyrylocyanines; c'est le sulfate d'acide de *bis*[diphényl-2-6 pyrylo (4)] monométhynyl [diphényl-1-3 propène-1 one-3 yl-1] cyanine. Certains termes de cette série, non substitués sur les carbones extracycliques, ont été étudiés par Riester et ce sont précisément Riester et Wizinger qui ont donné son nom à cette série de colorants.

Nous pouvons dire avec une quasi-certitude que les sels colorés décrits dans la première partie de ce travail appartiennent à cette série.

Pour achever l'étude du cation B^+ il convient de connaître la disposition de ses éléments dans l'espace. Or l'étude des modèles moléculaires montre que si les deux noyaux oxygénés s'approchent du même plan (la planéité absolue des deux noyaux n'est pas réalisable sur des modèles), le radical benzylidénylacétophénone doit se trouver hors de ce plan (voir planche I).

Si, par contre, nous imposons la planéité du système formé d'un noyau pyranique et du carbonyle, comme c'est probablement le cas pour le dérivé BN, le noyau salifié et un groupe phényle se trouvent hors du plan (voir planche II).

Or, les spectres d'absorption nous permettent de distinguer deux maxima dont l'un, plus fort d'ailleurs (598 $\text{m}\mu$), coïncide presque exactement avec celui du sel de la *bis*[2,6 diphényl (4)] monométhine-cyanine signalée à 600 $\text{m}\mu$ par Wizinger⁽²³⁾.

Nous retrouvons ce même effet spectral dans le spectre effectué en solution acétique, ce qui semble indiquer que l'ion B^+ garde toujours la même configuration spatiale pyrylocyaninique. Cette stabilité du plan pyrylocyaninique explique que la salification du second noyau oxygéné soit impossible.

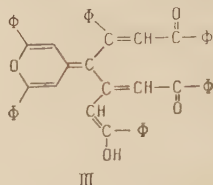
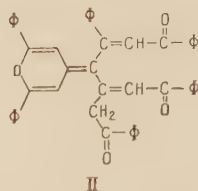
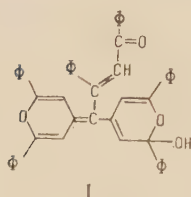
C'est le contraire qui semble se produire avec le produit BN. Nous avons déjà expliqué sa salification « vinylogue ». Or cette salification n'est possible que si l'on admet la planéité du système conjugué. Ce qui est d'ailleurs confirmé par l'effet bathochrome de cette salification. Nous voyons donc que le remplacement du noyau salifié par un noyau pyridique diminue la rigidité du système cyaninique.

Bien que la structure de la base BOH soit sans importance pour l'étude de celle du cation coloré B^+ et que sa relative instabilité en rende l'étude chimique assez difficile, nous désirons faire ici quelques remarques sur cette structure.

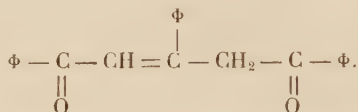
La libération de la base correspondant non pas à un départ du proton, comme c'est le cas pour les sels d'amines ou les sels des pyrones, mais à une addition d'anion hydroxyle, la pseudobase BOH peut théoriquement exister sous trois formes : la forme pyranol I, la forme dicétonique ouverte II, la forme dicétonique énoisée III.

(23) R. WIZINGER-AUST, *Extrait des Comptes Rendus du XXVII^e Congrès international de Chimie industrielle*, Bruxelles, 11-20 septembre 1954.

Il y a tout lieu de croire que c'est la forme dicétonique II (ou plutôt tricétonique) qui prédomine, et ceci paraît être corroboré par des études



entreprises dans la même série ; en effet J. A. Berson⁽²⁴⁾ étudiant spectralement la pseudo-base du cation triphényl-2-4-6 pyrylium, conclut aussi à la prédominance de la forme dicétonique :



En dehors de l'étude dans l'ultra-violet, qui est en accord avec le spectre infra-rouge, celui-ci présente :

- une absence de bandes entre 2,5 et 2,9 μ , ce qui montre l'absence de groupe O — H,
- un doublet intense à 5,95 — 5,98 μ (1 681-1 669 cm^{-1}),
- une bande forte à 6,08 μ (1 645 cm^{-1}) attribuée à la partie chalconique de la molécule.

Or, le spectre infra-rouge de la pseudo-base BOH est caractérisé par l'absence :

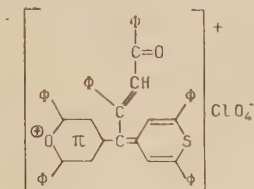
- de bande entre 4 000 et 3 500 cm^{-1} ,
- une bande cétonique à 1 648 cm^{-1} , accompagnée par deux épaulements, l'un à 1 669 cm^{-1} et l'autre à 1 637 cm^{-1} .

Déjà l'absence des bandes indiquant la vibration O — H fait penser à la formule II, mais dans la région du carbonyle nous retrouvons des analogies frappantes avec les résultats de J. A. Berson. En effet l'épaulement à 1 669 cm^{-1} coïncide avec une des bandes du doublet que Berson attribue à la partie phénacylique de sa molécule. Notre bande principale ne diffère que de 3 cm^{-1} de la bande forte que Berson attribue à la partie chalconique de sa molécule. Sans se prononcer sur la contribution du troisième carbonyle de la molécule ni sur la signification de l'épaulement à 1 637 cm^{-1} , nous nous bornerons seulement à constater des ressemblances entre les deux spectres.

En appliquant la méthode de R. Wizinger et P. Ulrich⁽²⁵⁾ à savoir

(24) J. A. BERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 359.

le traitement du sel de BHSO_4 par le sulfure de sodium suivi d'une acidification, on observe la formation d'un produit vert émeraude qui a probablement la structure (produit BSClO_4) :

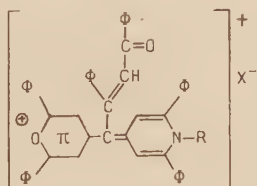


Son perchlorate fond à 258°C . Ses solutions acétoniques présentent deux maxima d'absorption, l'un à $388 \text{ m}\mu$, l'autre à $630 \text{ m}\mu$.

Il est à noter que le perchlorate de 2,6 diphénylpyrilo-(4)-2,6 diphénylthiopyrilo-(4) monométhine cyanine décrit par R. Wizinger et P. Ulrich ^(2c) présente un maximum d'absorption à $588\text{-}590 \text{ m}\mu$, ce qui est un déplacement hypsochrome par rapport au dérivé non soufré tandis que pour notre produit, nous trouvons un déplacement bathochrome.

Pour compléter la connaissance de notre colorant, il convient d'ajouter qu'il est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec décoloration et qu'il est régénéré de cette solution par addition d'eau.

Nous signalons également une réaction effectuée dans des conditions qualitatives sans qu'il y ait eu isolement et analyse des produits : le sel BHSO_4 réagit avec les amines primaires en donnant des colorants rouges. Ces colorants sont difficiles à cristalliser. Il s'agit probablement de cyanines mixtes du type ci-dessous.



Partie expérimentale.

Ozonisation du composé BNNH. — $1,5 \text{ g}$ de composé BNNH est dissous dans 15 cm^3 de chloroforme et traité à -18°C par un courant d'oxygène ozonisé (10 p. 100 environ) pendant 75 minutes. La solution

⁽²⁵⁾ R. WIZINGER et P. ULRICH, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **39**, 208.

⁽²⁶⁾ R. WIZINGER et P. ULRICH, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **39**, 219.

d'iodure de potassium qui sert au contrôle des gaz sortants jaunit au bout de 15 minutes.

Après balayage par l'oxygène, la solution est agitée pendant 4 heures avec 20 cm³ d'eau. Le chloroforme est ensuite évaporé sous pression normale. Un solide se dépose au fond du ballon. La phase aqueuse a un *pH* égal à 6 et ne présente pas de propriétés oxydantes. On lui ajoute 200 mg de bicarbonate de sodium, et l'ensemble est agité pendant 2 heures. On décante ensuite la phase aqueuse, lave abondamment à l'eau et sèche, sous vide, le résidu. Puis on le reprend par 20 cm³ d'éther anhydre, qui laisse insoluble un composé incolore; celui-ci est essoré après 24 heures (0,85 g); il fond à 193° C, recristallisé dans l'acétone, il fond à 202° et est identique à la *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone.

La solution étherée est évaporée; le résidu (0,63 g) est dissous dans 15 cm³ d'alcool et mélangé à une solution de 0,53 g de dinitro-2-4 phénylhydrazine dans 0,5 cm³ d'acide sulfurique, 1 cm³ d'eau et 10 cm³ d'alcool; on agite pendant 5 heures. Il se forme un solide jaune qu'on essore et extrait 3 fois par 15 cm³ d'alcool bouillant. Une partie du précipité reste non dissoute. Cette partie est cristallisée dans le mélange alcool-acétate d'éthyle. Les plaquettes jaunes obtenues fondent à 302° C, ne présentent pas d'abaissement avec la dinitro-2-4 phénylhydrazone de la *bis*diphényl-2-6 pyridyl-4 cétone. La partie dissoute dans l'alcool est concentrée puis refroidie, il apparaît des aiguilles jaunes (0,62 g) fondant à 145° C (rendement 85 p. 100 de la théorie), recristallisées elles fondent à 152° C et ne présentent pas de dépression du point de fusion par mélange avec le diphényl-3-5 dinitro-2-4 phényl-1 pyrazole. La solution aqueuse bicarbonatée permet d'extraire, après addition d'acide, environ 15 mg d'un solide identifié à l'acide benzoïque.

Préparation du produit BSClO₄. — 1 g de sulfate du cation B⁺ en suspension dans 25 cm³ d'alcool est agité avec 0,25 g de sulfure de sodium (excès). Lorsque la coloration de la solution devient rouge foncé et que les cristaux du produit BHSO₄ ont disparu, la solution alcoolique est filtrée. Le filtrat est refroidi et l'on ajoute 1 cm³ d'acide perchlorique concentré. La solution devient vert émeraude, et il se forme un précipité abondant qui est recristallisé dans l'acide acétique. Ce perchlorate se présente sous forme de microaiguilles bleu violacé fondant à 258° C (0,65 g) (rendement 65 p. 100 de la théorie). Son spectre d'absorption en solution acétonique présente deux maxima l'un à 388 mμ, l'autre à 630 mμ.

Analyse du produit desséché à 80° C sous 0,1 mm de mercure pendant 6 heures.

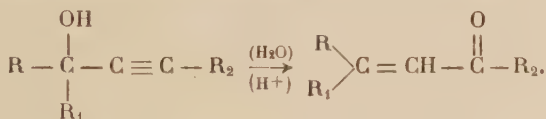
Anal. : Tr. p. 100 : C, 74,75; H, 4,54; Cl, 4,38; S, 3,83. — Calc. pour C₅₀H₃₅O₆ClS : C, 75,13; H, 4,41; Cl, 4,43; S, 4,01.

CHAPITRE IV

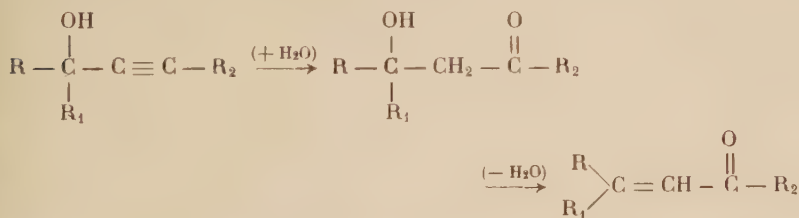
Mécanisme de la formation de l'ion B⁺.
Essai d'interprétation ⁽²⁷⁾.

L'hydratation acide des alcools α -acétyléniques a été largement étudiée par de nombreux auteurs ⁽²⁸⁾, ⁽²⁹⁾, ⁽³⁰⁾, ⁽³¹⁾, ⁽³²⁾, ⁽³³⁾, ⁽³⁴⁾.

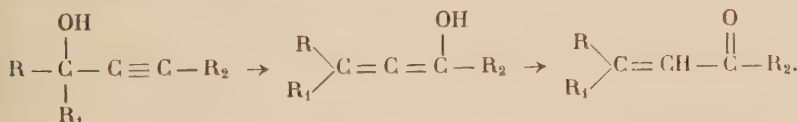
Dans le cas des alcools α -acétyléniques substitués, on aboutit généralement à des cétones α -éthyléniques d'après le schéma :



Cette réaction peut être expliquée, soit par l'hydratation de la triple liaison, dans le sens imposé par la polarité de l'hydroxyle suivie d'une déshydratation en α du carbonyle formé :



soit par une migration propargylique de l'hydroxyle qui conduit au même résultat :



Cette réaction est souvent appelée transposition de Mayer-Schuster.

⁽²⁷⁾ M. SEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1956, **243**, 856.

⁽²⁸⁾ K. H. MAYER et K. SCHUSTER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1922, **55**, 819.

⁽²⁹⁾ H. RUPE et E. KAMELI, *Ann. der Chem.*, 1927, **459**, 195.

⁽³⁰⁾ H. RUPE et K. GLENZ, *Ann. der Chem.*, 1924, **436**, 184.

⁽³¹⁾ Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et H. BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], **35**.

1412.

⁽³²⁾ A. WILLEMART, *Comptes Rendus*, 1929, **188**, 1172.

⁽³³⁾ F. G. FISCHER et K. LÖWENBERG, *Ann. der Chem.*, 1929, **475**, 183.

⁽³⁴⁾ G. D. HURD et R. E. CHRIST, *J. Am. Soc.*, 1937, **59**, 118.

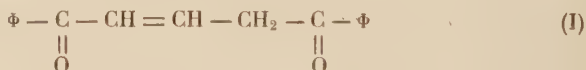
Ch. Prévost envisageant l'hydratation des alcools tertiaires triacétyléniques a pensé que cette hydratation pouvait se faire trois fois, dans le sens imposé par la polarité de l'hydroxyle.

Les résultats de notre travail confirment cette hypothèse, bien que les produits obtenus soient plus compliqués que ceux qu'avait prévus Ch. Prévost.

Il n'est d'ailleurs pas exclu qu'une hydratation, même dans des conditions à préciser, puisse conduire à des produits monomères, mais ceci déborde le cadre de la présente étude. Dans le cas du diphénéthynylcarbinol, on constate bien la présence, en faible quantité dans le mélange réactionnel, d'un sel de diphényl-2-6 pyrylium, conséquence d'une double hydratation sans condensation ultérieure.

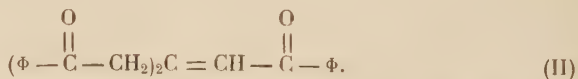
On sait en effet que les dicétones δ éthyléniques α - β se cyclisent en milieu acide en ions pyrilium. C'est précisément le cas des pseudobases (forme ouverte), des sels de pyrilium.

Il est donc vraisemblable que la dicétone :

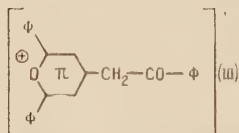


(résultant d'une double hydratation des triples liaisons du diphénéthynylcarbinol, suivie d'une déshydratation), soit un intermédiaire dans la formation du cation pyrylium.

Dans cette hypothèse, l'hydratation sulfurique du triphénéthynylcarbinol doit d'abord mener à la tricétone :



puis à un produit « monomère » dérivant d'une seule molécule du carbinol de départ, et qui serait l'ion diphényl-2-6 phénacyl-4 pyrylium.



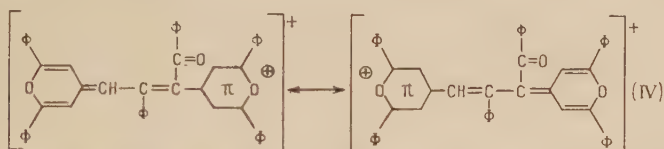
Notons qu'il est difficile de prévoir l'ordre de succession des réactions d'hydratation et de cyclisation qui aboutissent finalement à l'ion pyrylium en question.

Revenons au problème central, celui de la formation du cation B^+ . On voit que ce cation, $\text{C}_{50}\text{H}_{35}\text{O}_3^+$, peut provenir du doublement du cation diphényl-2-6 phénacyl-4-pyrylium, avec départ d'une molécule d'eau et d'un proton, selon l'équation :



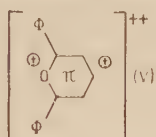
La façon la plus simple d'envisager ce doublement est d'admettre

une crotonisation suivie du départ d'un proton, qui doit amener à l'ion mésomère.

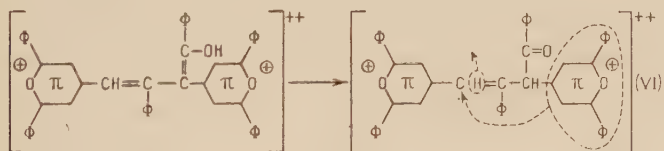


Mais nous savons maintenant que telle n'est pas la structure du cation B^+ , lequel ne se rattache pas au groupe des triméthynyl pyryloctanines, mais à celui des monométhynyl pyryloctanines.

Pour passer de la structure IV au cation B^+ , nous avons d'abord pensé à une migration allylique d'un ion hypothétique que nous désignerons sous le nom de diphényl-2-6 carbonium-4 pyrylium :

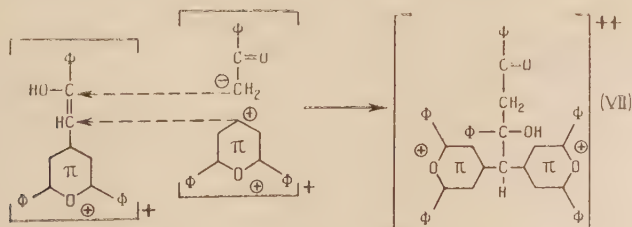


sur l'ion résultant de l'addition d'un proton à l'ion IV, mécanisme traduit par le schéma :



migration suivie du départ ultérieur d'un proton qui ramène la charge de l'ion à $+1$.

Comme, de toute façon, on ne peut envisager la formation du cation B^+ sans admettre une grande mobilité de l'ion V, on peut aussi supposer que cet ion possédait déjà une telle mobilité dans l'ion III, et qu'il peut, dans cet édifice, jouer le même rôle que les protons attachés au même carbone que lui-même. Ceci nous conduit à proposer comme mécanisme de formation du cation B^+ une cétoélisation anormale selon le schéma :



l'intermédiaire VII, après déshydratation et départ d'un proton, conduisant au cation B^+ .

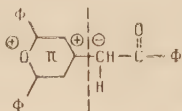
Ce mécanisme paraît beaucoup plus probable. Nous avons signalé, dans le chapitre IV de la première partie, l'isolement sous forme de perchlorate d'un ion B'^+ , formé avec un rendement de l'ordre de 10 p. 100.

Nous n'avons pas pu, jusqu'ici, déterminer la structure de cet ion B'^+ , mais, du fait qu'il est isomère de l'ion B^+ , nous ne sommes pas éloigné de penser qu'il peut avoir la structure IV.

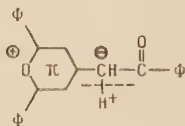
Dans les conditions de la synthèse, le produit $B'HSO_4$ ne peut pas être transformé en produit $BHSO_4$, la transformation inverse n'est pas non plus possible.

Ceci prouve sans équivoque que les formations des deux ions B^+ et B'^+ sont concurrentes et non consécutives. Si donc, le cation B'^+ a la structure IV l'hypothèse de la migration allylique se trouve exclue, et celle du second mécanisme renforcée.

Pour trancher la question d'une façon définitive il faudrait identifier la structure du cation B'^+ . Mais, dans l'une ou l'autre hypothèse, il est indispensable d'admettre une grande mobilité de l'ion V. Les travaux d'Anker et Cook ⁽³⁾ ainsi que ceux de King et Ozog ⁽³⁵⁾ sur les sels de diméthyl-2-6 méthoxy-4 pyrylium semblent montrer la labilité de la liaison entre le noyau salifié et l'atome d'oxygène (ou même de soufre). Dans nos deux hypothèses l'ion V est uni à un atome de carbone que les polarités de tous les substituants de la molécule tendent à rendre fortement négatif; la coupure envisagée pour l'ion III en l'ion V et l'ion négatif $-CH_2-CO-C_6H_5$



est donc aussi naturelle que la coupure :

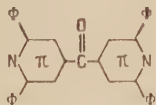


La première conduirait à l'ion B^+ , la seconde à l'ion B'^+ , dont les formations dériveraient de deux mécanismes extrêmement voisins.

⁽³⁵⁾ L. C. KING et F. J. OZOG, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, n° 4, 418.

Annexe I

Une synthèse de la bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone. — Pour identifier la cétone $C_{35}H_{24}ON_2$ obtenue par oxydation permanganique ou ozonolyse du produit BNNH nous avons effectué la synthèse ⁽³⁶⁾ de la cétone :



Nous avons choisi la méthode de Piria parce qu'elle présente l'avantage d'utiliser une seule matière première et de se faire en une étape. Nous savions que la calcination du sel de calcium de l'acide diphényl-2-6 pyridine-4 carboxylique, en présence de chaux, conduit à la diphényl-2-6 pyridine ⁽¹²⁾, ⁽³⁷⁾.

Nous avons constaté que, même en absence de chaux, il y a formation de ce produit aussi bien à partir du sel de calcium que des sels de baryum et de thorium. La décomposition se fait toujours aux environs de 380° C. Dans ces conditions et sous pression réduite de 15 mm, on isole la diphényl-2-6 pyridine avec un rendement de l'ordre de 35 p. 100 à côté d'un mélange fortement coloré ne renfermant pas la cétone recherchée. Cette réaction stœchiométriquement inattendue nous a fait penser que la diphényl-2-6 pyridine formée, d'ailleurs avec un mauvais rendement, proviendrait de la décomposition d'un produit primaire qui pourrait être la cétone cherchée.

La calcination du sel de baryum sous une pression de 0,05-0,01 mm de mercure nous a en effet conduit à la cétone, avec un rendement de 26 p. 100 ; nous avons donc repris l'expérience avec le sel de calcium (moins soluble que le sel de baryum) mais sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} mm de mercure, entre 380° C et 430° C. Cette fois nous avons obtenu la cétone avec un rendement de l'ordre de 75 p. 100. Il paraît donc certain que la réaction de Piria a lieu même dans le cas où le rendement en cétone recherché est nul. Son succès dépend surtout de l'évacuation rapide, de la cétone formée hors de la zone chaude du réacteur.

Nous avons pu préparer quelques dérivés, notamment le dichloro bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) méthane, l'oxime et la dinitro-2-4 phénylhydrazone.

⁽³⁶⁾ M. SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1955, **241**, 63.

⁽³⁷⁾ C. PAAL et C. STRASSER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1887, **20**, 2161.

Partie expérimentale.

Préparation du sel de calcium. — 1 g d'acide diphenyl-2-6 pyridine-4 carboxylique ($F = 278^{\circ} \text{C}$) est dissous à chaud dans la solution de 0,25 g de potasse dans 30 cm³ d'eau, 2 g de chlorure de calcium dissous dans 15 cm³ d'eau sont additionnés à la première solution. Le précipité blanc amorphe est essoré et lavé à l'eau jusqu'à pH 7. Son poids desséché : 1,055 g indique un rendement de 98,7 p. 100.

Préparation de la cétone. — Dans un tube de Pyrex de 20 cm de long et 9 mm de diamètre, fermé à une extrémité et comportant en son milieu un renflement de 25 mm de diamètre, on place 0,99 g de sel de calcium qui occupe 4 cm du tube. Un tampon de coton de verre sépare le sel de calcium des autres parties de l'appareil. Le tube est soudé à une pompe à diffusion de vapeur d'huile de silicone, et placé obliquement dans un four de microanalyse jusqu'au niveau du renflement. Sous une pression de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-7} mm de mercure, la température est élevée progressivement jusqu'à 380°C . Vers 370°C commence la distillation d'une huile jaunâtre se solidifiant rapidement. Pendant 1 heure la température est maintenue à 380° - 390°C , elle est ensuite élevée progressivement jusqu'à 430°C . A la fin de la deuxième heure le distillat devient rouge brun foncé. Le résidu (0,204 g) est constitué de carbonate de calcium et d'un peu de carbone.

Le distillat (0,704 g) est chromatographié sur une colonne d'alumine. Avec du benzène on élue une bande rosée suivie du produit (0,630 g) fondant brut à 196°C (rendement 76,8 p. 100). Ce produit brut, recristallisé dans un mélange alcool-acétate d'éthyle (ou dans l'acétone) forme alors des aiguilles prismatiques transparentes fondant à 202° - 203°C (microplatine chauffante Kofler).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 86,05 ; H, 4,92 ; N, 5,77. — Calc. pour $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{ON}_2$: C, 86,04 ; H, 4,95 ; N, 5,73.

Dichloro bis(diphenyl-2-6 pyridyl-4) méthane. — 0,225 g de cétone sont chauffés pendant 2 heures à 140° - 150°C avec 0,195 g de pentachlorure de phosphore (100 p. 100 d'excès) et deux gouttes d'oxychlorure. Après refroidissement, le mélange se prend en masse. Les produits phosphorés sont éliminés par sublimation sous 0,05 mm de mercure. Le résidu est recristallisé deux fois dans un minimum de tétrachlorure de carbone. Il se forme ainsi 0,140 g d'un produit incolore fondant à 209°C . Par concentration de la solution chlorocarbonique on en récupère encore 40 mg. Rendement 72 p. 100 de la théorie (le rendement est probablement proche de la théorie, mais le produit est très soluble).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 5,14 ; Cl, 12,95. — Calc. pour $C_{35}H_{24}N_2Cl_2$: N, 5,15 ; Cl, 13,05.

Oxime. — 0,300 g de cétone, 0,300 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 3 cm³ de pyridine et 3 cm³ d'éthanol sont portés au reflux pendant 4 heures. Après évaporation des solvants il se dépose une résine amorphe. L'addition de 3 cm³ d'alcool provoque la formation de cristaux. L'alcool évaporé, les cristaux sont repris à l'eau, essorés et lavés à l'eau. Le produit brut desséché fondant à 232° C pèse 0,277 g. Il est purifié par chromatographie sur alumine et recristallisé dans une solution d'acétate d'éthyle à 10 p. 100 dans l'alcool. Il fond alors à 236° C.

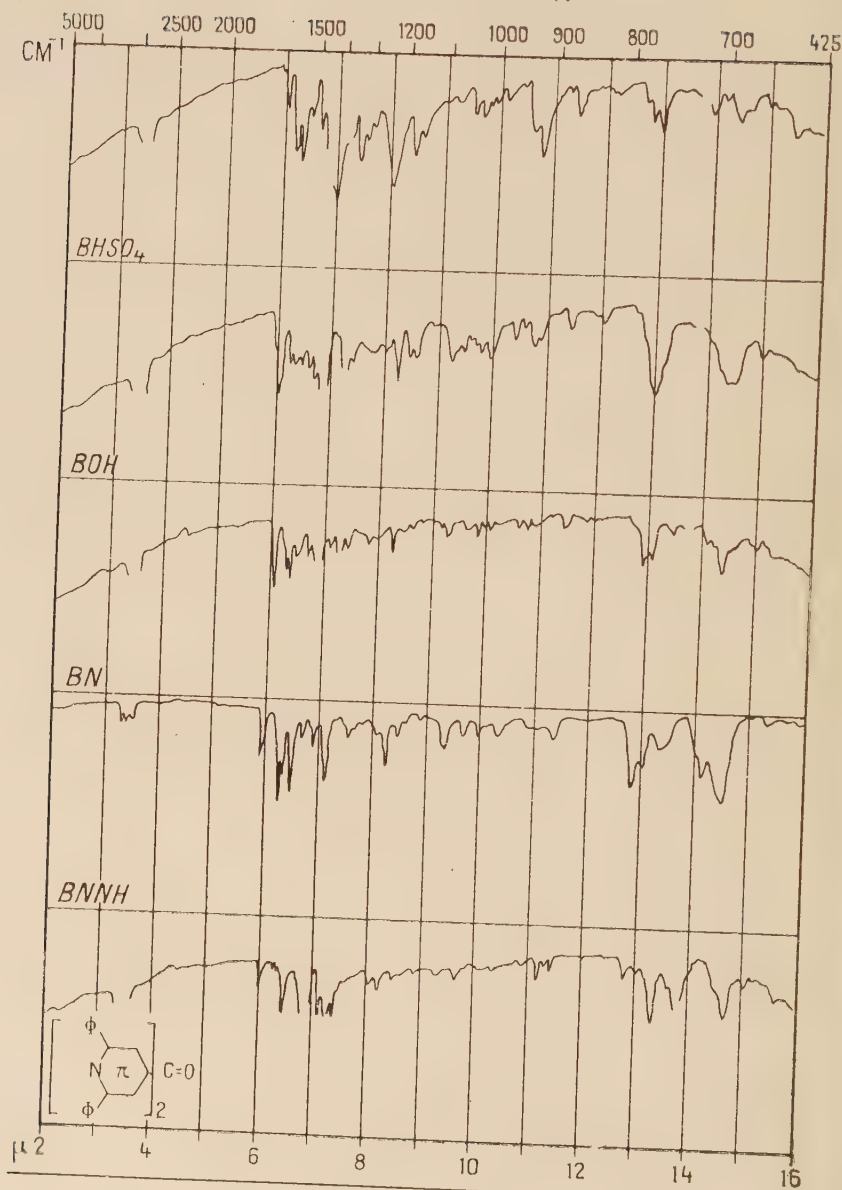
Anal. : Tr. p. 100 : C, 83,25 ; H, 5,18 ; N, 8,32. — Calc. pour $C_{35}H_{25}ON_3$: C, 83,47 ; H, 5,00 ; N, 8,35.

Dinitro-2-4 phényl hydrazone. — 0,175 g. de cétone sont dissous dans la solution de 1 cm³ d'acide sulfurique et 10 cm³ d'alcool. D'autre part, la dinitro-2-4 phénylhydrazine (0,175 g) est dissoute dans 0,5 cm³ d'acide sulfurique, 3 cm³ d'eau et 8 cm³ d'alcool. Les deux solutions sont mélangées et abandonnées pendant 2 heures. Un solide jaune se dépose après addition de 10 cm³ d'eau. Le précipité essoré et desséché pèse 0,213 g et fond à 283° C. L'addition de 10 cm³ d'eau à la solution après essorage ne précipite plus rien. Le produit recristallisé dans le mélange alcool-acétate d'éthyle se présente sous forme de plaquettes jaunes (losanges) et fond à 302°-303° C (microplatine chauffante de Kofler).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 73,88 ; H, 4,28 ; N, 12,49. — Calc. pour $C_{41}H_{28}O_4N_6$: C, 73,59 ; H, 4,22 ; N, 12,62.

Annexe II

Spectres infra-rouges (*)



(*) Les spectres ont été effectués par M. Hespel, attaché au service de M. le Professeur Guy, que nous remercions vivement.

CONCLUSIONS

Nous avons mis au point l'hydratation du tripropynylcarbinol dans des conditions favorables à la formation, sinon exclusive, du moins prépondérante du colorant rouge. Ce colorant a un caractère salin; c'est vraisemblablement le sulfate acide (ou l'acétate) d'une base oxonium. Faute d'isoler ces sels trop hygroscopiques, nous avons du moins réussi à préparer le picrate de ce cation; ce picrate analysé révèle l'intervention de deux molécules du carbinol initial et d'une molécule d'eau, argument favorable à une analogie de structure avec l'un des colorants bleus dérivés du triphénéthynyl carbinol. Mais ici, il n'est pas possible de libérer de ses sels une pseudobase: l'action des alcalis provoque une décoloration irréversible. Cette différence n'exclut pas forcément une parenté de structure, car les alcalis peuvent provoquer l'ouverture des cycles pyroniques, et la présence des groupes méthyle peut amener des condensations irréversibles, la littérature mentionnant de tels exemples.

Nous avons pu mettre en évidence la formation simultanée d'un autre colorant, bleu cette fois, qui a pu être isolé à l'état de perchlorate solide et analysé; c'est le sel d'un cation isomère de celui du composé rouge.

Le picrate est, malheureusement, le seul sel du cation rouge qui ne soit pas hygroscopique. Toutes les réactions que nous avons cherché à effectuer sur les sels rouges ont conduit à des composés qu'il a été impossible d'extraire à l'état de cristaux stables. C'est la raison qui nous a incité à reporter nos efforts sur le produit d'hydratation du triphénéthynylcarbinol.

Ce n'est qu'après un nombre considérable d'essais dans les conditions les plus diverses que nous avons réussi à déterminer celles qui conduisent régulièrement à un rendement acceptable en produit bleu isolable.

Ce produit est un mélange renfermant en dehors d'édifices plus condensés en carbone, au moins deux constituants isomères relativement faciles à séparer. La constitution de l'un d'entre eux a pu être complètement établie, ce qui nous fournit également quelques présomptions sur la structure de l'autre.

Nous nous attacherons surtout à l'étude du premier.

C'est l'hydrate du sulfate acide d'un ion $C_{50}H_{36}O_3$, dérivant par conséquent de la fusion de deux molécules du carbinol de départ, d'une molécule d'eau et d'un proton. Les alcalis en libèrent une base, ou plus exactement une pseudo-base $C_{50}H_{36}O_4$, corps cristallisé, rouge brique, que les acides transforment en un colorant bleu de même spec-

tre que le sulfate acide, et n'en différant que par l'anion, lequel peut, selon sa nature, être anhydre ou hydraté.

Le cation renferme simultanément les deux fonctions cation-pyrylium et noyau pyrannique, d'ailleurs en relation de mésomérie.

En effet, deux des atomes d'oxygène qu'il renferme peuvent être successivement remplacés par des atomes d'azote grâce à l'emploi de méthodes caractéristiques de ces cycles.

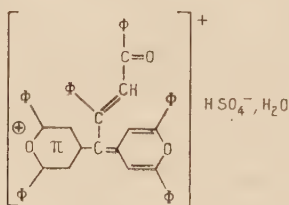
Le résultat est un composé incolore renfermant deux noyaux pyridiniques reliés, en γ , par un seul atome de carbone : en effet, son oxydation permanganique conduit à la *bis*(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone.

Le troisième atome d'oxygène du cation constitue une fonction cétone mise en évidence par spectrographie infra-rouge et par formation de dérivés fonctionnels, la présence d'un groupe $-\text{CH}_2-\text{CO}-\Phi$ a été démontrée dans le produit résultant du remplacement de deux atomes d'oxygène par deux atomes d'azote.

Enfin, l'ozonolyse du produit dipyridinique fournit d'une part la cétone dipyridinique signalée ci-dessus, d'autre part, le dibenzoyl méthane.

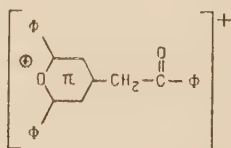
Tous ces produits ont été identifiés à des échantillons authentiques préparés synthétiquement.

Ces constatations permettent d'attribuer au corps bleu la formule :



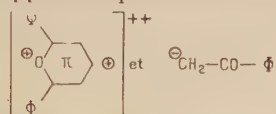
(l'ion écrit n'étant qu'une structure limite car les deux noyaux oxygénés jouent évidemment des rôles symétriques).

Son origine peut être attribuée avec vraisemblance à une condensation d'une substance mère, l'ion pyrylium substitué :



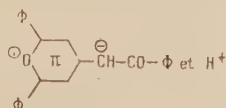
dont la genèse, à partir du carbinol de départ est évidente.

Cette condensation suppose simplement la coupure d'un des ions en :

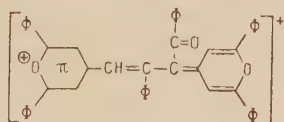


et l'addition de ces ions sur la forme énonique d'un ion semblable.

L'addition sur cette forme énonique des ions :



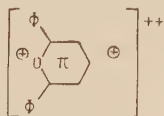
conduirait à une crotonisation ordinaire, soit à un cation de formule :



(qui n'est d'ailleurs qu'une structure limite d'un ion mésomère, cette fois dissymétrique).

Si l'on envisage pour l'ion pyrylium substance-mère, une concurrence possible entre les deux coupures supposées, le colorant bleu, isolé à côté de celui dont nous avons établi la constitution, aurait la formule ci-dessus, qui impliquerait, lui aussi, une forte coloration car le cation de cette formule est une « vinopyrylocyanine » (triméthynyl-pyrylocyanine) présentant, mais dans un ordre différent, les mêmes conjugaisons que la monométhynyl pyrylocyanine dont nous avons établi la structure. Nous nous proposons de vérifier ultérieurement cette hypothèse.

De fait, le passage de l'un des colorants bleus à l'autre est impossible dans les conditions de leur préparation, ce qui élimine l'hypothèse, plausible, *a priori*, de la transformation partielle de l'un en l'autre par une migration allylique de l'ion :



Nous avons montré accessoirement que l'hydratation du bisphényl-thynylcarbinol conduit, à côté d'un colorant vert non identifié, au sel de diphényl-2,6 pyrylium, ce qui appuie le mécanisme proposé dans le cas du carbinol tertiaire.

Enfin, en vue d'identifier les produits de dégradation de notre colorant bleu, nous avons été amené à réaliser la synthèse de la bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone inconnue jusqu'ici.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
 PREMIÈRE PARTIE. — <i>Obtention de nouvelles matières colorées.</i> . . .	 3
<i>Chapitre premier.</i> — Matières premières	3
<i>Chapitre II.</i> — Hydratation du tripropynylcarbinol.	5
<i>Chapitre III.</i> — Hydratation du bisphénéthynylcarbinol . . .	8
<i>Chapitre IV.</i> — Hydratation du triphénéthynylcarbinol . . .	10
 DEUXIÈME PARTIE. — <i>Structure du produit BHSO₄</i>	 15
<i>Chapitre premier.</i> — Etablissement de la formule brute . . .	15
<i>Chapitre II.</i> — Analyse fonctionnelle	18
<i>Chapitre III.</i> — Etablissement de la structure	25
<i>Chapitre IV.</i> — Mécanisme de la formation de l'ion B ⁺ . Essai d'interprétation	33
<i>Annexe I.</i> — Synthèse de la bis(diphényl-2-6 pyridyl-4) cétone.	37
<i>Annexe II.</i> — Spectres infra-rouges	39
 CONCLUSIONS	 40

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude des composés hydratés
par spectrographie infra-rouge.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 février 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

